□□□□ (NMR) □□□ □□□□□□

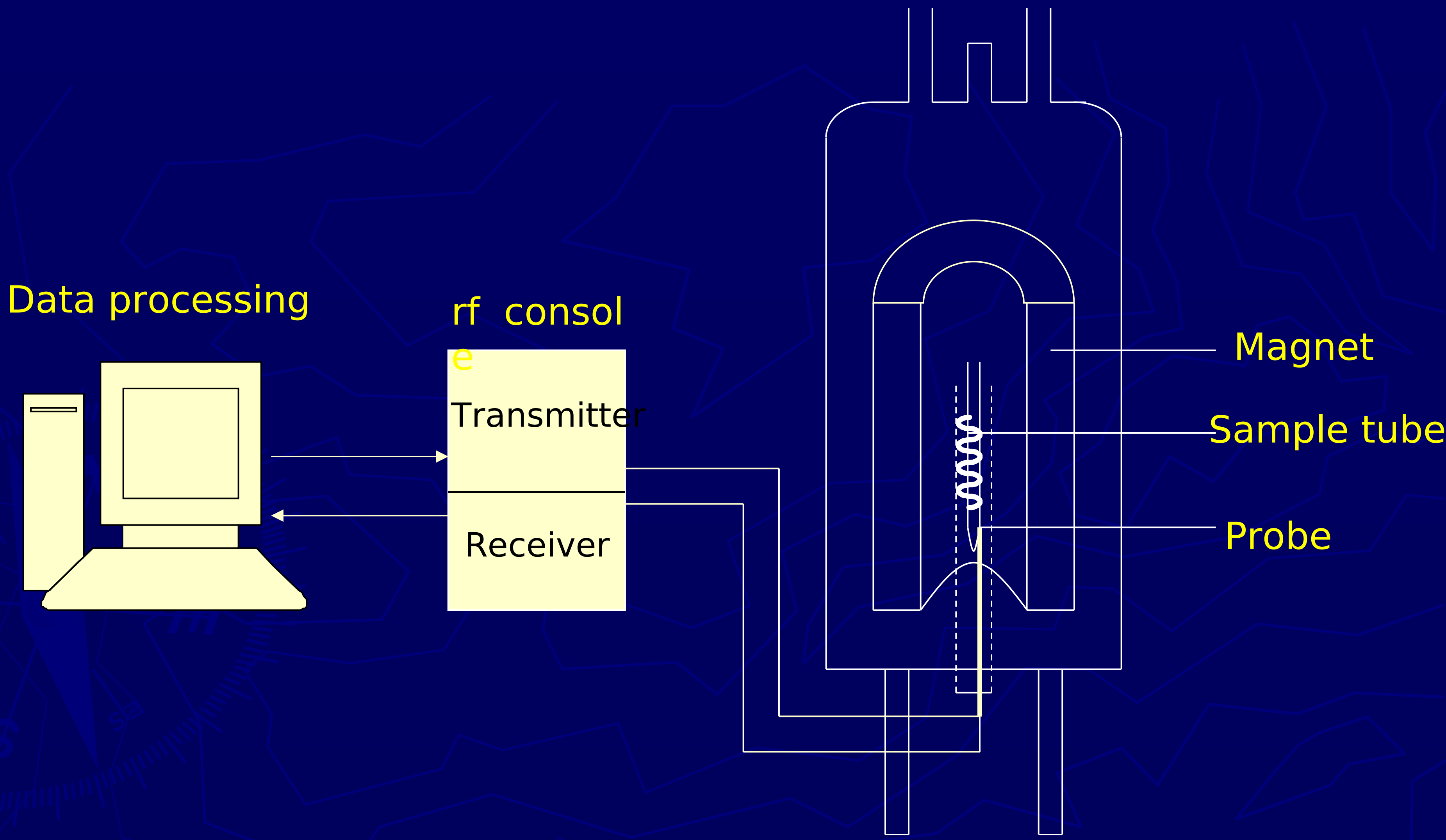
第一章绪言

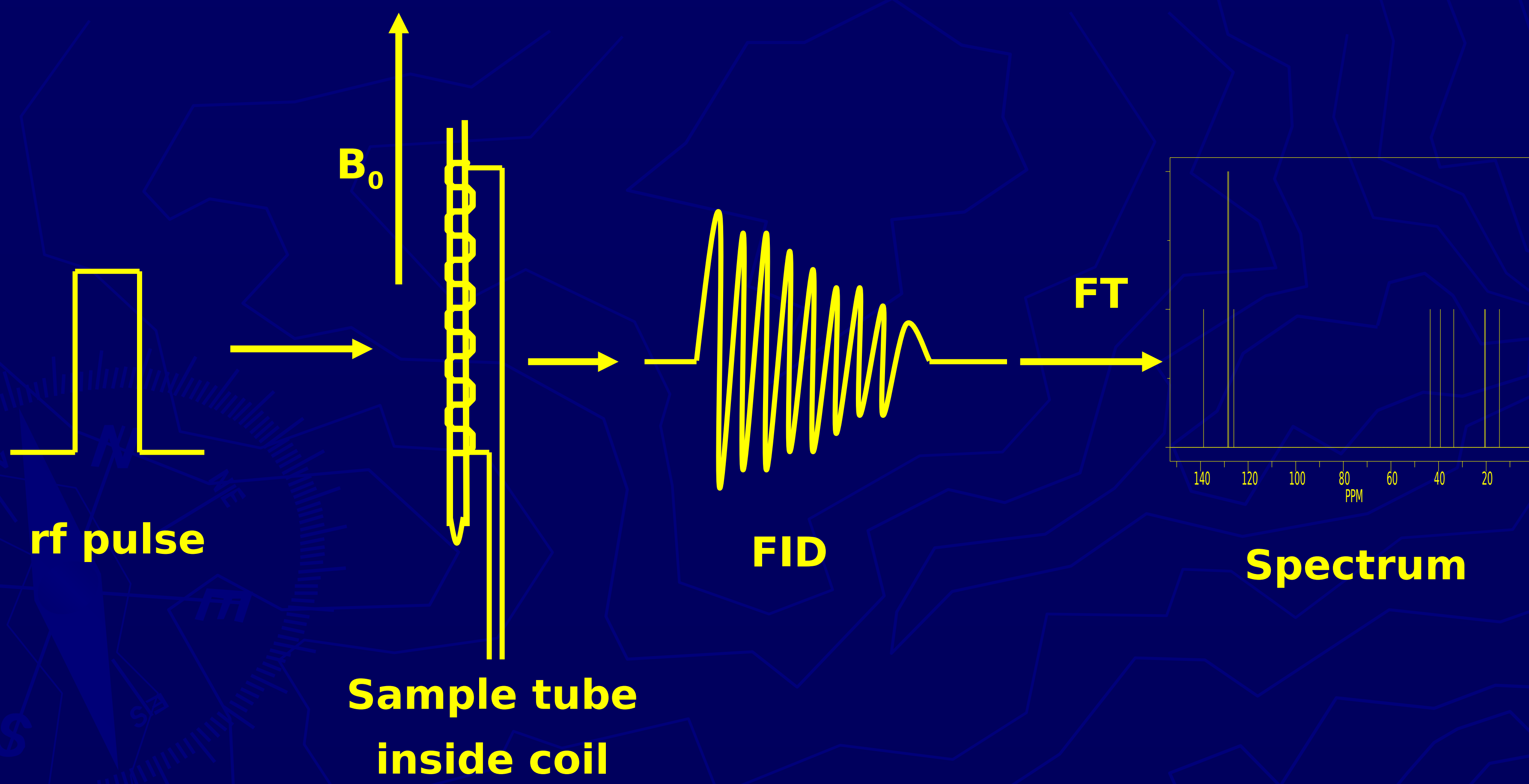
1.1 回顾: NMR现象发现于 1945年，发展迅速，已成为当代研究物质结构最有力的工具。
► 1946年哈佛大学 Purcell 小组和斯福大学 Block小组几乎同时观测了石蜡中质子的信号， 1952 年获诺贝尔物理奖。
► 1951 年发现化学位移现象。
► 1952 年 Hahn等发现自旋偶合现象，显示 NMR技术可用来研究分子结构。
► 1958年第一台30MHz(CW-30MHz)。

- 1965 年提出快速 FT 变换方法。
- 1966 年 R.R.Ernst 等实现了 FT-NMR 实验。将信号采集由频率域→时域，使信号累加变得容易，大大提高 NMR 灵敏度， ^{13}C 核的测量成为可能，这是一次革命。
- 利用不同的脉冲组合来加工核自旋体系的信息，获得特定的分子结构信息：驰豫时间，共振峰的分类（DEPT，1NEPT）
- 1971 年 J.J.Jeener 首次引入二维谱的概念。
- 1974 年 R.R.Ernst 小组首次成功地实现二维实验， NMR 进入全新时代。

- □□纪 80 □代□ NMR 迅速发展的十年。
- 1991 □ R.R.Ernst 本人获诺贝尔化学奖。

1.2


Data processing
rf console
Transmitter
Receiver
Magnet
Sample tube
Probe

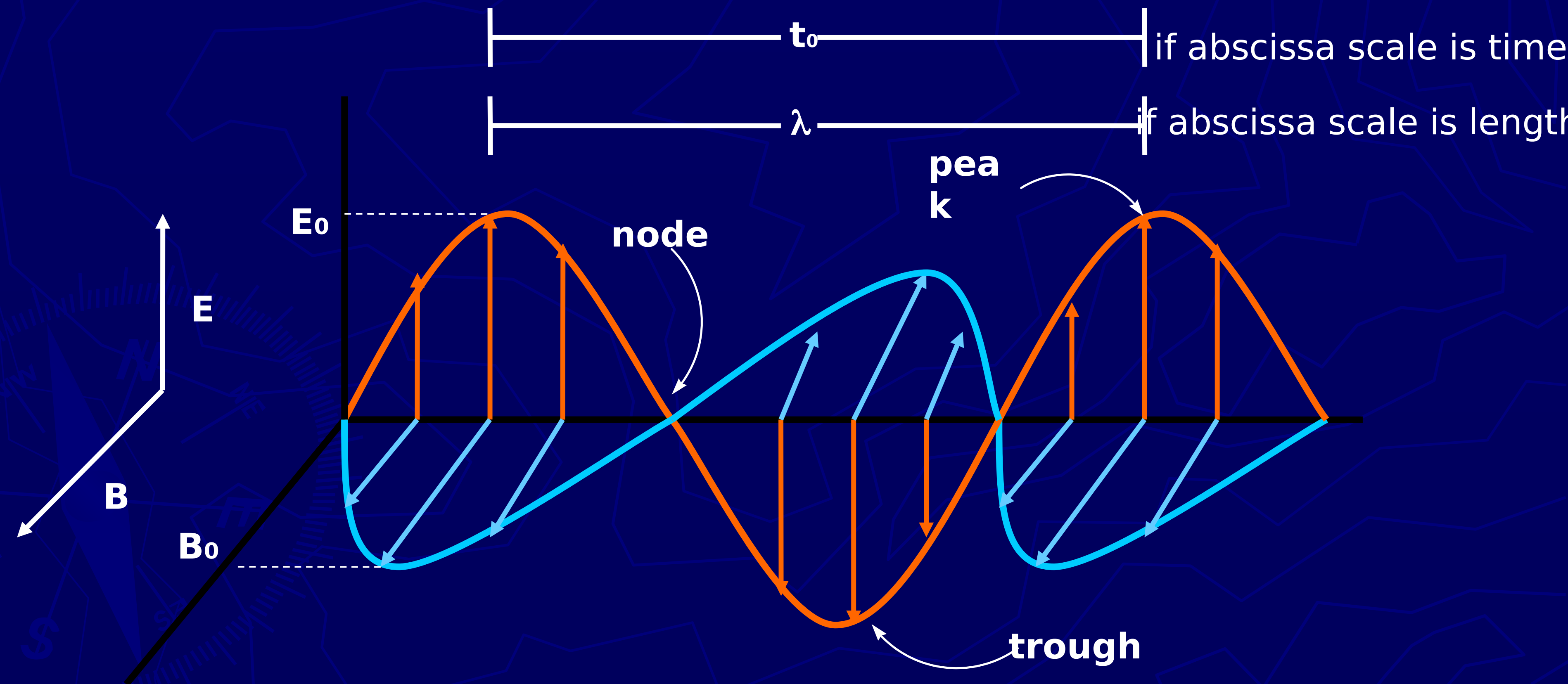


B_0
FT
rf pulse
FID
Spectrum
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM
Sample tube
inside coil

NMR [illegible]

Year	Development	Nature
1970	FT NMR	Instrumental
1975	Superconducting magnets	Instrumental
1980	2D NMR	Methodological
1985	Protein structure determination	Methodological
1990	Isotope labeling/multidimensional NMR	Methodological
1990	Pulsed field gradients	Instrumental/ Methodological
199	NMR screening	Methodological

1.3



Electromagnetic wave with electric vector E and magnetic vector B

Electromagnetic spectrum

Radiation	Wavelength, λ(nm)	Frequency, ν(Hz)	Energy (kJ/mol)
Cosmic rays	$<10^{-3}$	$>3x10^{20}$	$>1.2x10^{8}$
Gamma rays	10^{-1}-10^{-3}	$3x10^{18}$-$3X10^{20}$	$1.2x10^{6}$-$1.2x10^{8}$
X-rays	10-10^{-1}	$3x10^{16}$-$3x10^{18}$	$1.2x10^{4}$-$1.2x10^{6}$
Far ultraviolet	200-10	$1.5x10^{15}$-$3x10^{16}$	$6x10^{2}$-$1.2x10^{4}$
ultraviolet	380-200	$8x10^{14}$-$1.5x10^{15}$	$3.2x10^{2}$-$6x10^{2}$
visible	780-380	$4x10^{14}$-$8x10^{14}$	$1.6x10^{2}$-$3.2x10^{2}$
Infrared	$3x10^{4}$-780	10^{13}-$4x10^{14}$	4-$1.6x10^{2}$
Far infrared	$3x10^{5}$-$3x10^{4}$	10^{12}-10^{13}	0.4-4
Microwaves	$3x10^{7}$-$3x10^{5}$	10^{10}-10^{12}	$4x10^{-3}$-0.4
Radio frequency	10^{11}-$3x10^{7}$	10^{6}-10^{10}	$4x10^{-7}$-$4x10^{-3}$

- 波实际上是由二个正交（互相垂直）的彼此完全相同的波组成的。其中一个描述辐射的电场矢量（E），在一个平面内振荡，而另一个波描述磁场矢量（B），在垂直于电场的平面内振荡。
- 波可用二个独立的量，波长（λ）和最大振幅（图中的 E_0 和 B_0）来表征。电磁辐射以固定的速度传播，可用频率ν来描述波，频率是相邻两个波之间的距离 t_0 的倒数。

t_0 的单位是秒， ν的单位赫兹（Hz）

$$\upsilon \text{ £½ } \frac{1}{t_o}$$

- 在 t_0 时间内，电磁波传播的距离为 λ 。

$$C=\lambda / t_0$$

对某一特定的波，其波长和频率不是二个互为独立的量，而是互为反比例的关系。高频辐射具有短的波长，而低频辐射则具有长的波长。

- 电磁波除了波动性外，还表现出粒子的某些行为。光子最重要的类粒子性质是它的能□ (E) 。每一个光子具有分立的能量，它与频率成正比关系。这种关系可表示□□□

$$E=h\nu$$

□□ h –普朗克常数，其值为 6.63×10^{-27} 尔格. 秒

- 对 NMR 的目的来说，我们特别感兴趣的是射频辐射 (rf) ，其频率范围与收音机和电视机的接收频率相同。通常采用频率为 200-750MHz 的波段。表中能量标尺的低能端，恰好是我们实现 NMR 实验所需要的能量。

第二章 原子核的磁性

2.1 原子核的结构

化合物是由分子组成，分子本身是原子的聚集体。每一个原子都有若干带负电荷的电子。电子围绕一个体积极小的带正电荷的原子核运动。99.9% 以上的原子的质量都集中在原子核上，核只占原子体积的 $1/10^{12}$ 。

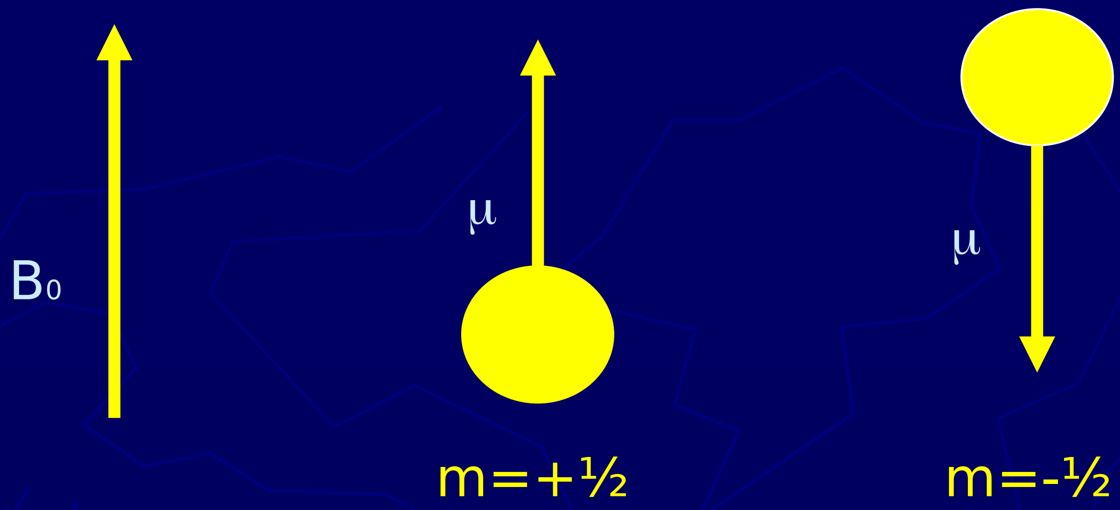
2.1.1 原子核的组成

- 原子核是由原子和中子组成的。
- 原子核中质子的数目（Z 代表原子序数），决定原子的特征及其核电荷。
- 在元素周期表中，每一个元素的原子序数表示在化学符号的右边，左上角的角码是同位素的质量数（A），它是 Z 和 N 的整数和。

$$A=Z+N$$

2.1.2 核自旋

- 质子是一种转动着的带电荷的粒子（Z＝1），故有磁矩。
- 磁矩只有两种可能的取向，在无外磁场时，这两种取向的能量是简并的，习惯上采用核自旋量子数 m 来表征。如对一个质子， m＝+½ 或 -½ 。把这种核描述为 1/2 的核自旋（I）。
- 核电荷带正电，故核磁矩沿磁场方向（m＝+½）排列的核，其能量最低。



- 中子不带电，也有磁矩，并且自旋 $I=½$ 。在磁场中，它也有两种取向，对中子来说，由于μ取负值，故稳定的方向对应于 $m=-½$ 。

□□ $^{m}_{Z}X$ □ I □ Z □ m □□□

□□□□Z	□□□	I	□□
□	□	0	$^{12}_{6}C$ $^{16}_{8}O$ $^{32}_{16}S$
□	□	°ëÕûÊý	$^{1}_{1}H$ $^{19}_{9}F$ $^{31}_{15}P$ $^{15}_{7}N$ I=½
□	□		$^{13}_{6}C$ I=½ $^{11}_{5}B$ I=³/²
□	□	□□	$^{2}_{1}H$ $^{14}_{7}N$ I=1

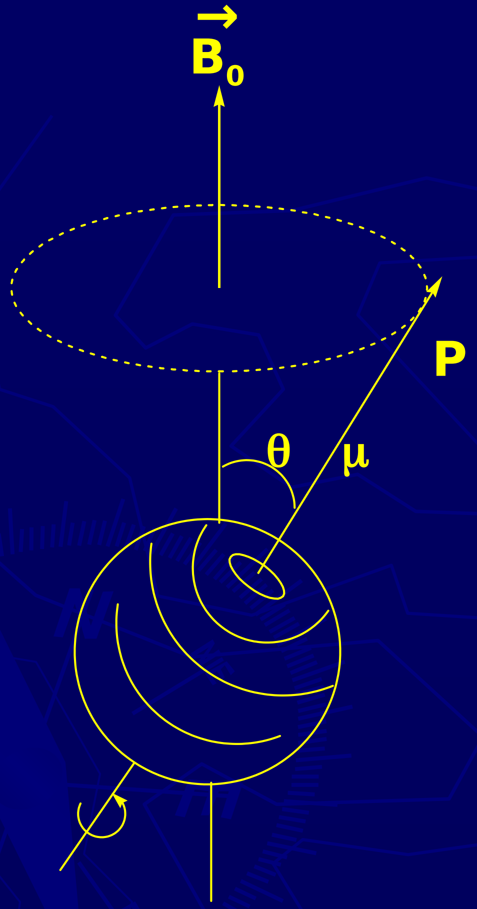
- [illegible] I=0 [illegible] NMR [illegible]

2.1.3 核自旋的多重度

- I=1/2 的原子核在磁场中给出两个自旋取向。
- I>1/2 的原子核可取两个以上的自旋态。可能自旋态（即不同的 m 值）的总数（多重度）仅取决于 I 值。
- 多重态 =2I+1(能级的数目）
- 在这些 2I+1 个态（能级）中，每一个态具有它自己的量子数 m， m =-1，-1+1，... I-1，I。例如，对于 I=½，多重度为 2，即 m=½ 和 m=-½；对于 I=1，多重度是 3，即 m= -1，0，+1。

[illegible]	I	[illegible]	m [illegible]
^{11}B	3/2	4	-3/2,-½,½,3/2
^{12}C	0	1	0
^{14}N	1	3	-1,0,1
^{17}O	5/2	6	**-5/2,-3/2,-½,½,+3/2,+5/2**
^{31}P	1/2	2	-½,½

2.1.4 核的角动量和磁矩



根据经典图象，原子核取球形，绕自己的轴转动。因此，许多原子核具有内禀角动量 P

$P = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar$

$\hbar = h/2\pi$，h = planck 常数

I 为角动量量子数，简称核自旋，

$I = 0，\frac{1}{2}，{}^{2}/_{3}，2\ldots$

核	^{1}H	^{2}H	^{10}B	^{11}B	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{15}N	^{16}O	^{17}O
spin	1/2	1	3	3/2	0	1/2	1	1/2	0	5/2

P 与之相对应的磁矩μ，有如下关系式:

$$\vec{\mu}=\gamma\vec{P}$$

γ 是比例常数，称磁旋比

$$\vec{\mu}=\gamma\sqrt{I(I+1)}\,\hbar$$

I=0，μ=0 观测不到 NMR 信号

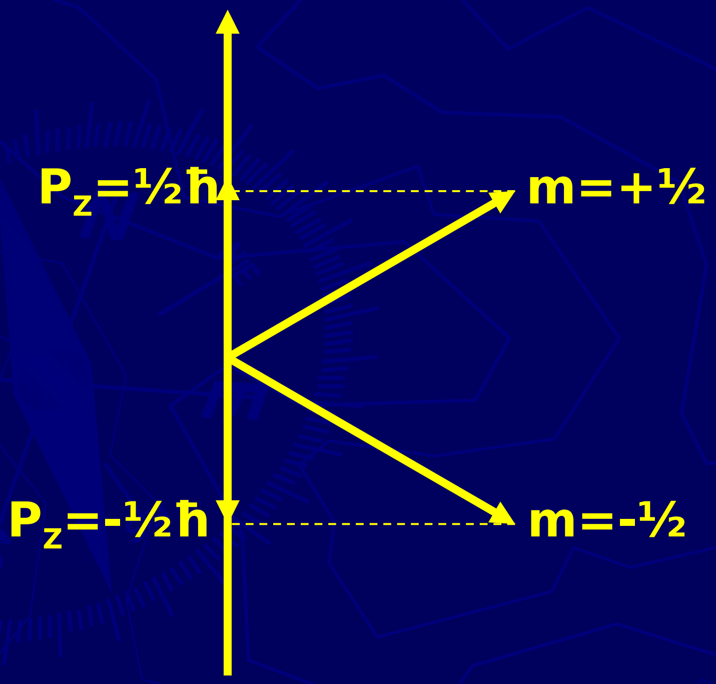
对大多数的原子核μ与 P 同向

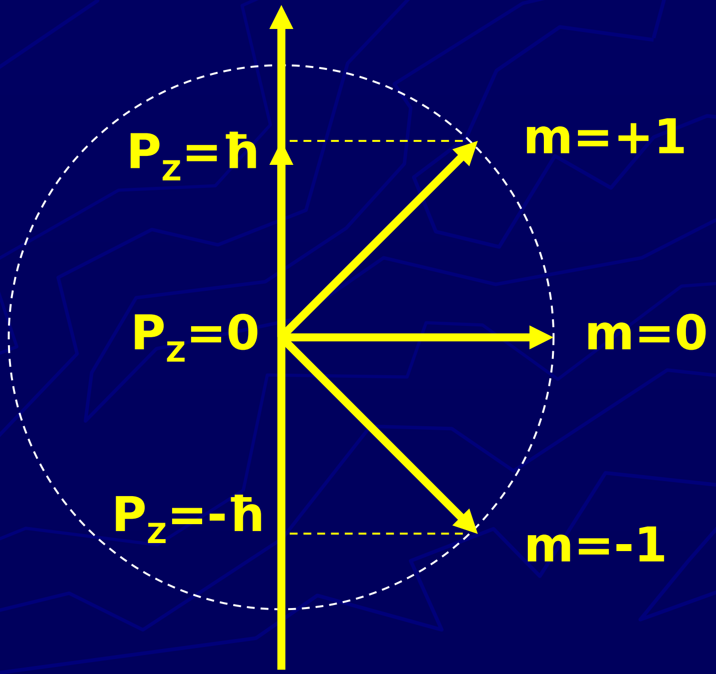
少数情况下如 ^{15}N ，^{29}Si ，μ与 P 反向

2.1.5 在静磁场中原子核的行为

方向量子化

一个 $I\neq 0$ 原子核，置于静磁场 B_0 中，$\vec{P}$ 方向量子化，如图所示：





$$P_Z = m\,\hbar$$

m— 磁量子数，或称方向量子数

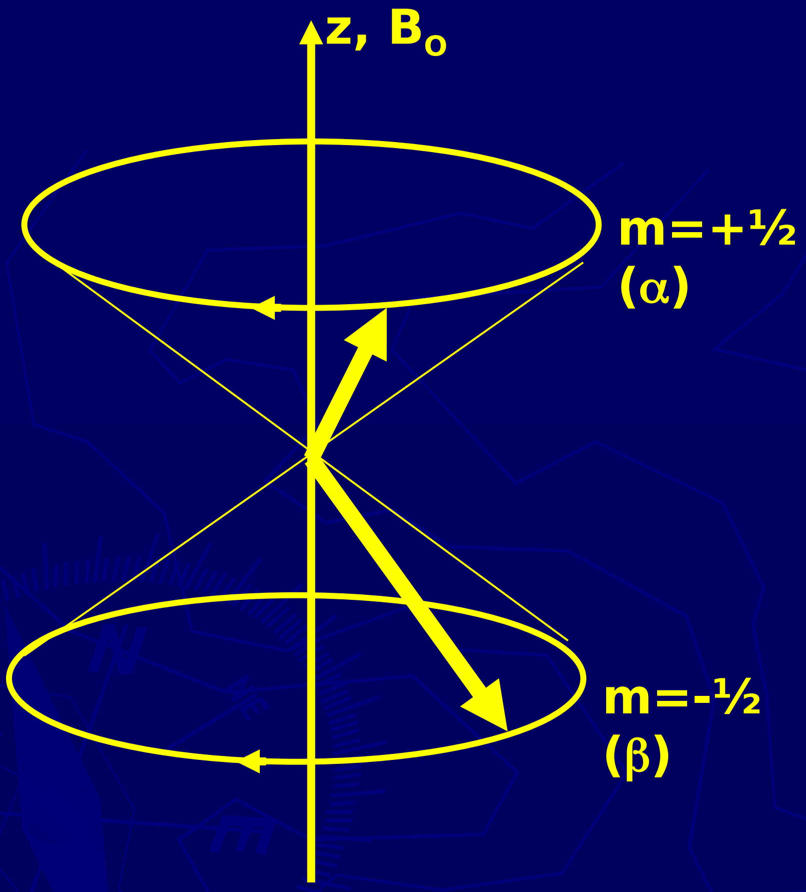
取 m = I， I－1，. . . I 中任何一个数值，共有 (2I+1) 个不同的 m 值。

对 ^{13}C，^{1}H 核 I=½， $m_Z=+½$， $m_Z=-½$；

对 ^{2}H，^{14}N 核 I=1， $m_Z=+1$，-1 。

μ 方向量子化

$$\mu_Z = m\,\gamma\hbar$$



自旋为 ½ 的核在磁场中的两个进动锥体

经典表示法，核偶极子绕 Z 轴（与静磁场方向一致）进动。它的行为如同陀螺一样，进动频率（或称 Larmor 频率）ν_L 正比与静磁场强度 B_0 。

$$\nu_L = \left|\frac{\gamma}{2\pi}\right| B_0$$

对于进□□□核□核偶极子进动的角度只能取某一确定的数值，如 I＝½ 的质子，角度是 54°44′ 。

2.1.6 核在磁场中的能量

当一磁性核质子置于磁场 B_0 中时，磁矩μ与 B_0 相互作用，其作用能 E 有

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

$$= -\mu_Z B_0$$

对具有 (2I+1) 个可能取向的原子核，有 (2I+1) 个能级又称为核塞曼 (Zeeman) 能级

$$E = -m\gamma\hbar B_0$$

I=½ ^1H, ^{13}C

I=1 ^2H, ^{14}N

E

m=-½ (β) ——— $E_\beta = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$

0

m=+½ (α) ——— $E_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$

m=-1 ——— $E_{-1} = \gamma\hbar B_0$

m=0 ——— $E_0 = 0$

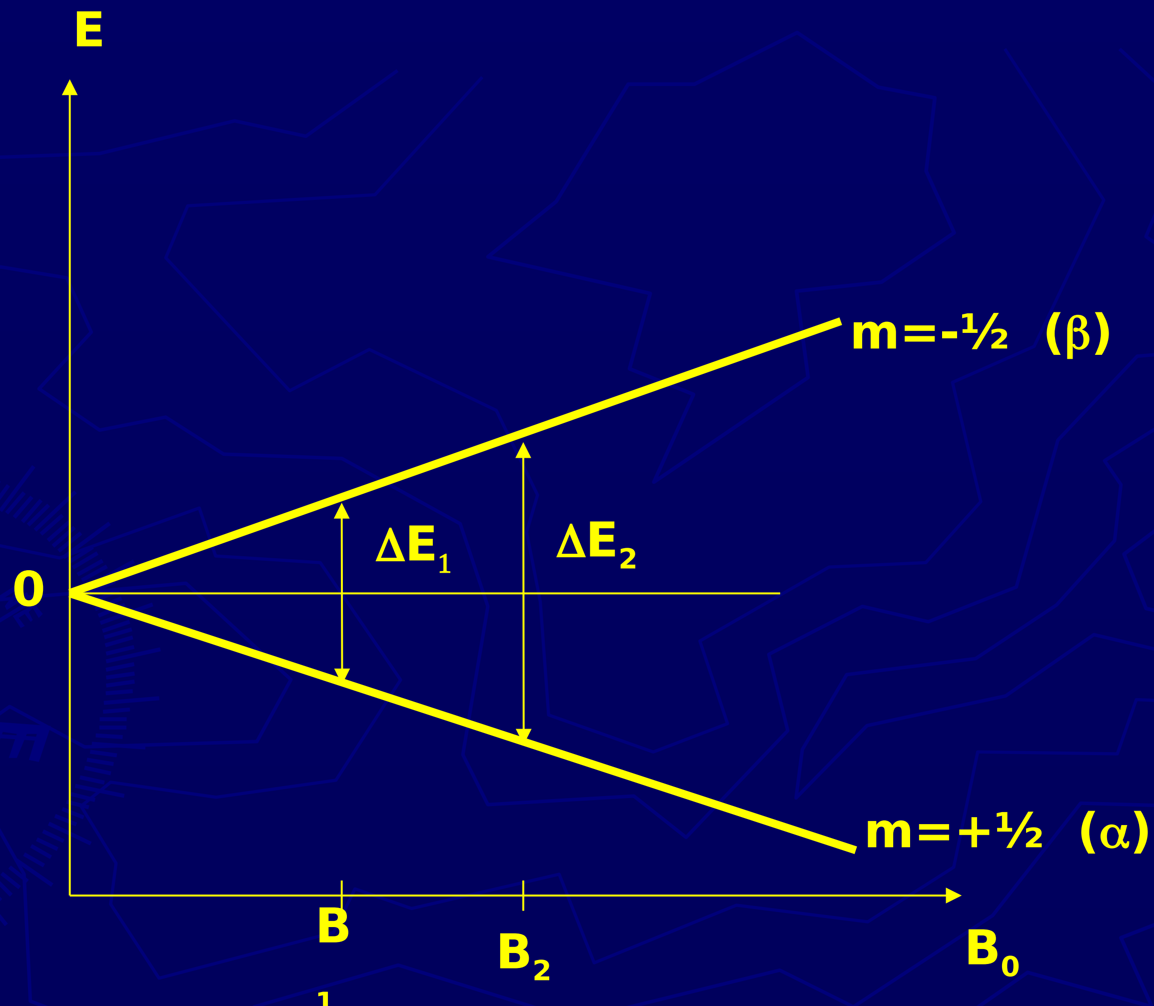
m=+1 ——— $E_{+1} = -\gamma\hbar B_0$

对于 ^1H 和 ^{13}C 核 I=½ 有两个能级状态。

对于 ^2H 和 ^{14}N 核 I=1 有三个能级状态。

□□□□□□□□□□□□□$\Delta E = \gamma\hbar B_0$

□□ΔE □□□ B_0



2.17 能级的布居数 (population)

在宏观的样品中，在热平衡时，在不同的能级中，磁性核是如何分布的呢？这可用 Boltzmann 来回答

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/K_\beta T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{K_\beta T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{K_\beta T}$$

式中 N_β 代表上能级的粒子数， N_α 代表较低能级的粒子数， K_β — 波尔兹曼常数， T— 绝对温度。

例：温度 25℃（298K），磁场强度为 5.87T 时，求出 ^1H 核在上下能级各占多少?

解：利用方程式

$$\frac{N_{(m=-½)}}{N_{(m=+½)}} = \exp\left[\frac{\Delta E}{KT}\right]$$

$$= \exp\left[\frac{1.66\times10^{-25}J}{1.38\times10^{-23}JK^{-1}\cdot 298K}\right]$$

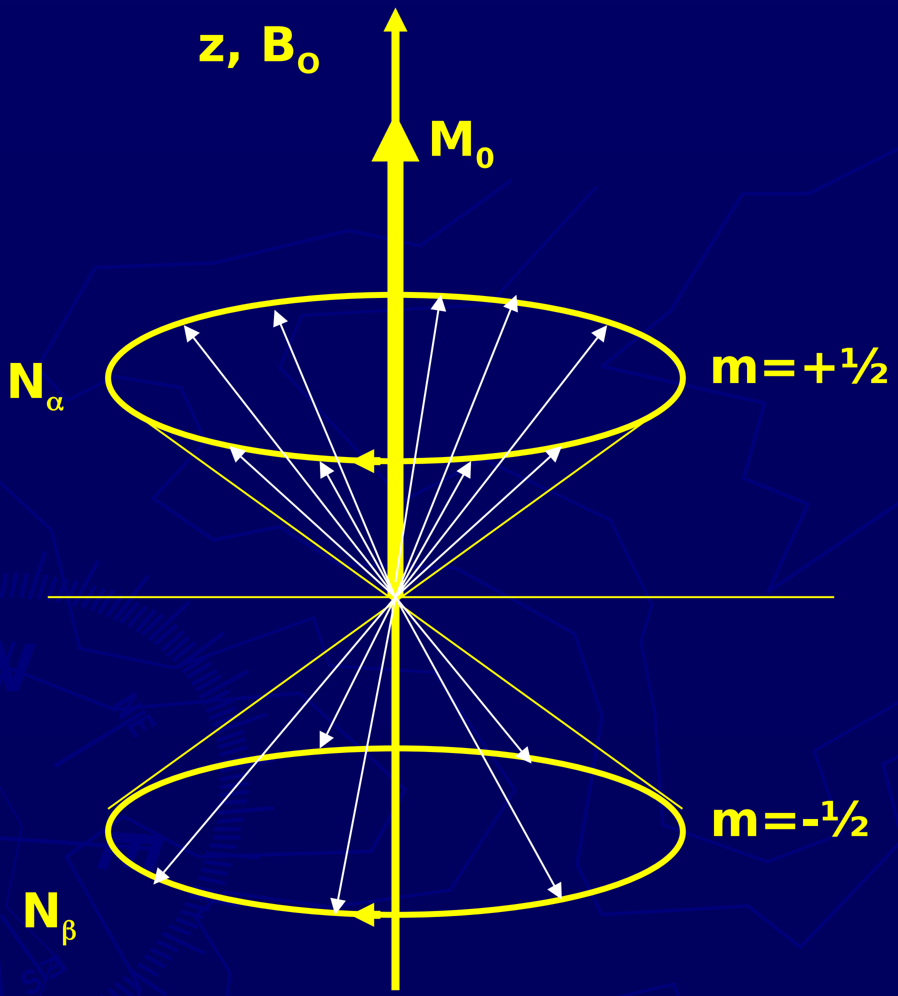
$$= 0.99996$$

只有两个自旋态 $N_{(m=-½)} = 1 - N_{(m=+½)}$

故 $N_{(m=-½)}=0.49999$ 和 $N_{(m=+½)}=0.50001$

^{1}H 的两个自旋态布居数相差极其微小的，相差的数量级为 20ppm ，对其它原子核，相差更小。与其它技术，如 IR 和 UV 光谱相比，是造成 NMR 灵敏度相对较低的原因。

2.18 宏观磁化强度



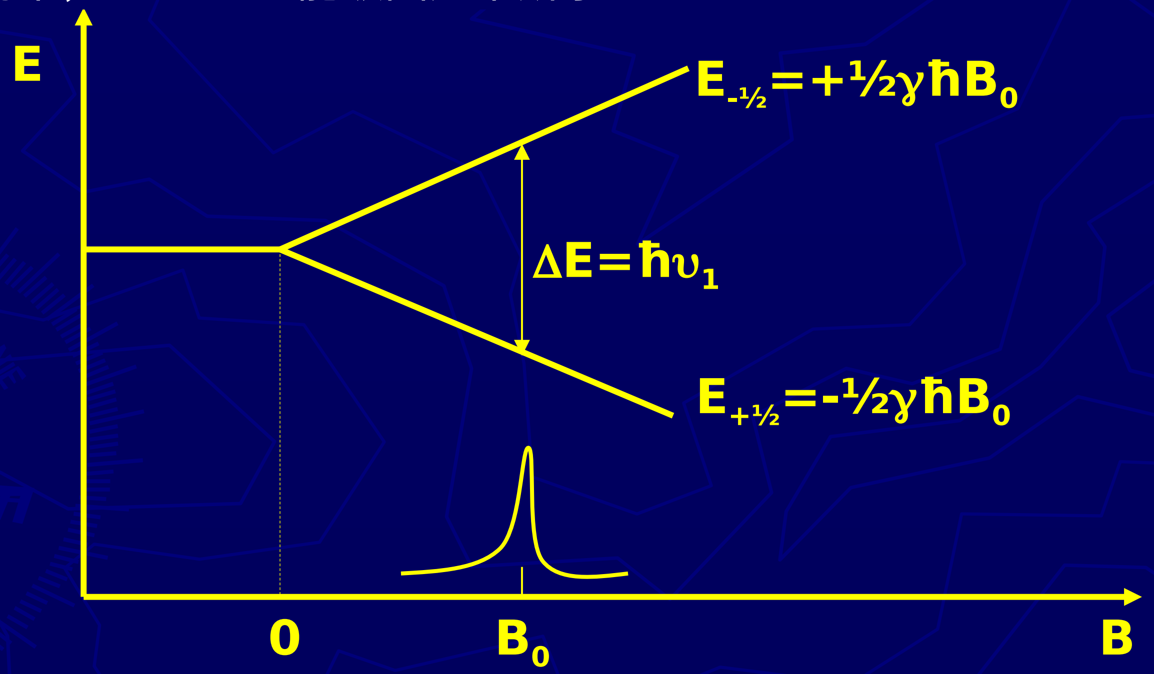
- 从经典图象出发，I=½，如 ^1H，^{13}C，位于双锥面上的核绕静磁场 Z 进动。
- 将样品中所有的核磁矩的 Z 分量相加得（沿磁场方向）宏观磁化强度 M_0。
- 在脉冲 NMR 实验中，M_0 起着重要的作用。

第三章 NMR 实验的基本原理

3.1 共振条件

以氯仿 ($CHCl_3$) 溶液中质子 (^1H) 为例。

在磁场中，^1H 的能级图如下所示



质子在静磁场中的能级差

当频率υ_1满足 $\hbar\upsilon_1=\Delta E$ 时，能级间发生跃迁，

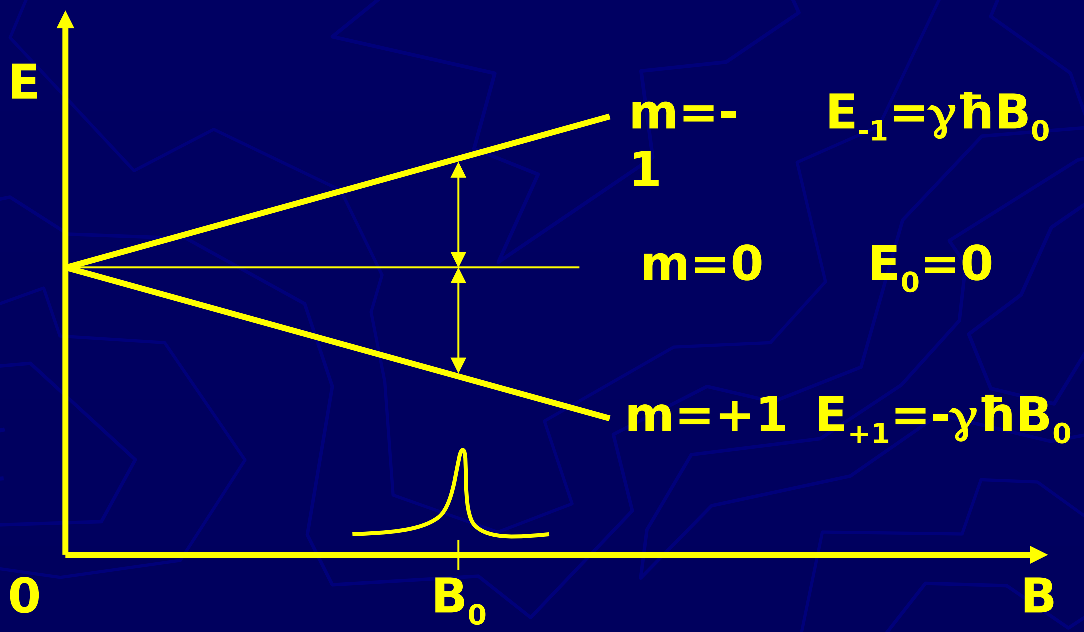
$$\Delta E=E_{-½}-E_{+½}=½\gamma\hbar B_0+½\gamma\hbar B_0=\gamma\hbar B_0$$

$$\hbar\upsilon_1=\gamma\hbar B_0 \quad \upsilon_L=\upsilon_1=\frac{\gamma}{2\pi}B_0$$

即当射频场的频率与核磁场中的拉摩尔进动频率匹配时，这时发生共振。低能级的磁性核吸收一个辐射量子跃迁至较高能级；同时，位于高能级的核释放出能量回到低能级。每次跃迁都伴随着自旋方向的变化。

跃迁选择规律：$\Delta m=\pm 1$

称为单量子跃迁，即在相邻的两个能级之间跃迁。



$^{14}N(I=1)$ 在静磁场中的能级差

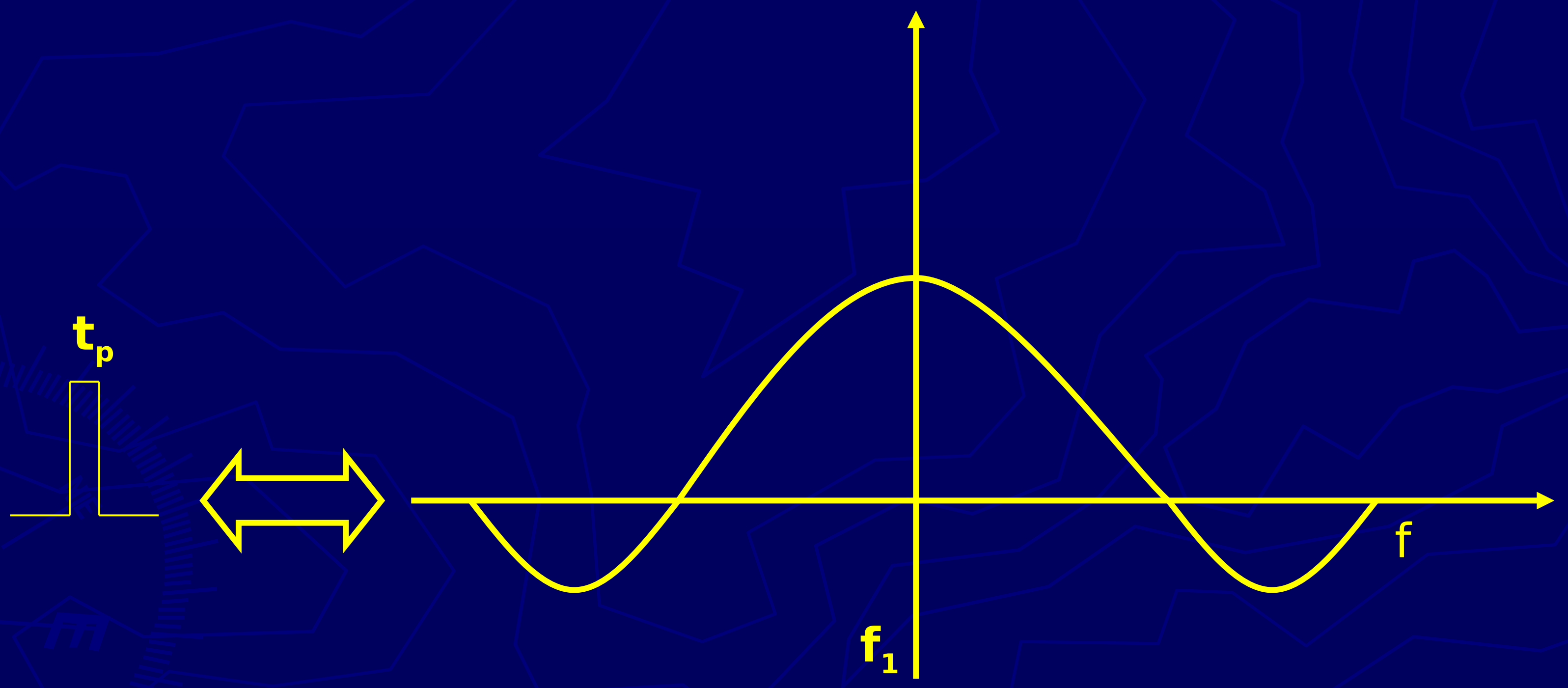
^{1}H [illegible] ^{13}C [illegible]

B_0[T]	[illegible] [MHz]	
	^{1}H	^{13}C
1.41	60	15.1
1.88	80	20.1
2.11	90	22.63
2.35	100	25.15
4.70	200	50.3
5.67	250	62.9
7.05	300	76.4
9.40	400	100.6
11.74	500	125.7
14.09	600	150.9

3.2 脉冲傅立叶变换 NMR 方法

1. 脉冲傅立叶变换方法，其主要目的是提高核磁共振仪的灵敏度，实验时间短，便于进行信息的加工。
2. 用射频脉冲激励与傅立叶变换。在脉冲方法中，样品中所有的质子（ 或者所有的 ^{13}C 核 ）都同时被射频脉冲所激发，现在要问，这种脉冲的组成即如何产生的?

► 一个有一定宽度（t_p）的射频方形脉冲的频谱中包含全部频率成分。但是各频率分量的幅度不均匀，射频频率 f_1 最强，然后在 f_1 两边幅度逐渐衰减，它的频谱是连续的



单个射频的脉冲

- t_p 选的足够小，在 f_1 附近获得较均匀的频谱。
- $t_p \sim 10\mu s$，可获得最大 FID 信号。

脉冲激励的系统

3.3 驰豫

- 核自旋系统由于受外界作用离开平衡状态以后能够自动地向平衡状态恢复，这个过程称为驰豫过程。
- 引入两个参数 T_1 和 T_2，T_1 是描述自旋与晶格（周围介质）相互作用，因此称为自旋－晶格驰豫时间；T_2 描述自旋－自旋相互作用，因此称为自旋－自旋驰豫（或横向驰豫）时间。它们可以用来研究物质相互作用的性质。

- 可用各种脉冲研究分子中各种基团单独的驰豫时间，从而提供了分子动力学的信息，可了解分子中各基团的排列，相互作用的强弱，已成为 NMR 中必不可少的参数。

3.4 化学位移及其表示法

3.4.1 化学位移的定义

根据 NMR 共振条件 $\upsilon_L = \left|\frac{\gamma B_0}{2\pi}\right|$

当施加静（外）磁场 B 时，B 可诱导分子中的电子产生一个附加的的磁场 B’，B’ 的方向可于外静场方向相同或相反，而 B’ 的大小与外磁场 B 成正比，故与磁矩相互作用总的有效磁场为：$B_{eff}=(1-\sigma)H$

σ 称为屏蔽常数，与磁性和所处的化学环境有关，而与外磁场无关。

这时核磁共振的条件应写为

$$\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi}(1-\sigma)B_0$$

- 一般$\sigma > 0$，$|\sigma| \ll 1$。γ是描述孤立原子核性质的常数。σ与化合物的结构和性质有关，对处在不同环境中的同一种原子核，它的值是不同的。可见分子或原子中的磁性核由于屏蔽效应，使其 NMR 频率偏离于裸体核的 NMR 频率，此称为化学位移。

3.4.2 化学位移的表示方法

在实际中，把化学位移写成不依赖于磁场或频率的相对数值的形式。定义化学位移是相对于某个标准物质进行测量的：

$$\sigma = \frac{B_{测} - B_{标}}{B_{标}} \times 10^6$$

单位是 ppm，σ值与仪器条件无关。实验中所用标准样品应当是稳定的，它的化学位移不依赖温度和浓度。对质子和 ^{13}C 来说，常用的标准物质是 TMS(四甲基硅烷)。它的谱线出现在场强最高区。设它的共振点为零。

3.4.3 样品处理

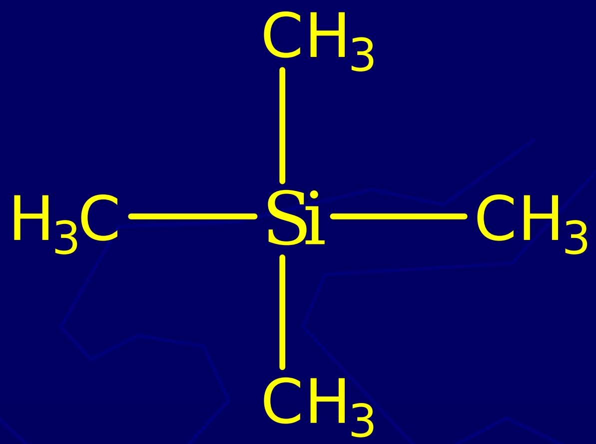
► 样品分析前，必须精制充分，不应含有铁和其它杂质。
► 黏度不要过高（影响驰豫时间），黏度越大，分辨率越差，样品可适度稀释来提高分辨率。

3.4.4 溶剂

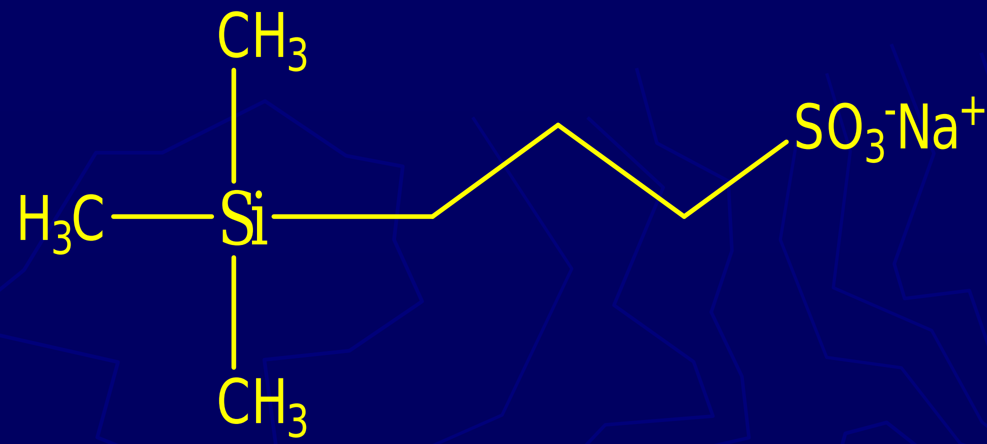
1. 对样品要有足够的溶解度: 对 ^{1}H 谱一般需要 5mg， ^{13}C 谱最好用 10～15 mg 。
2. 与样品不发生化学反应。
3. 溶剂的吸收峰对样品信号没有干扰。

3.4.5 标准物质

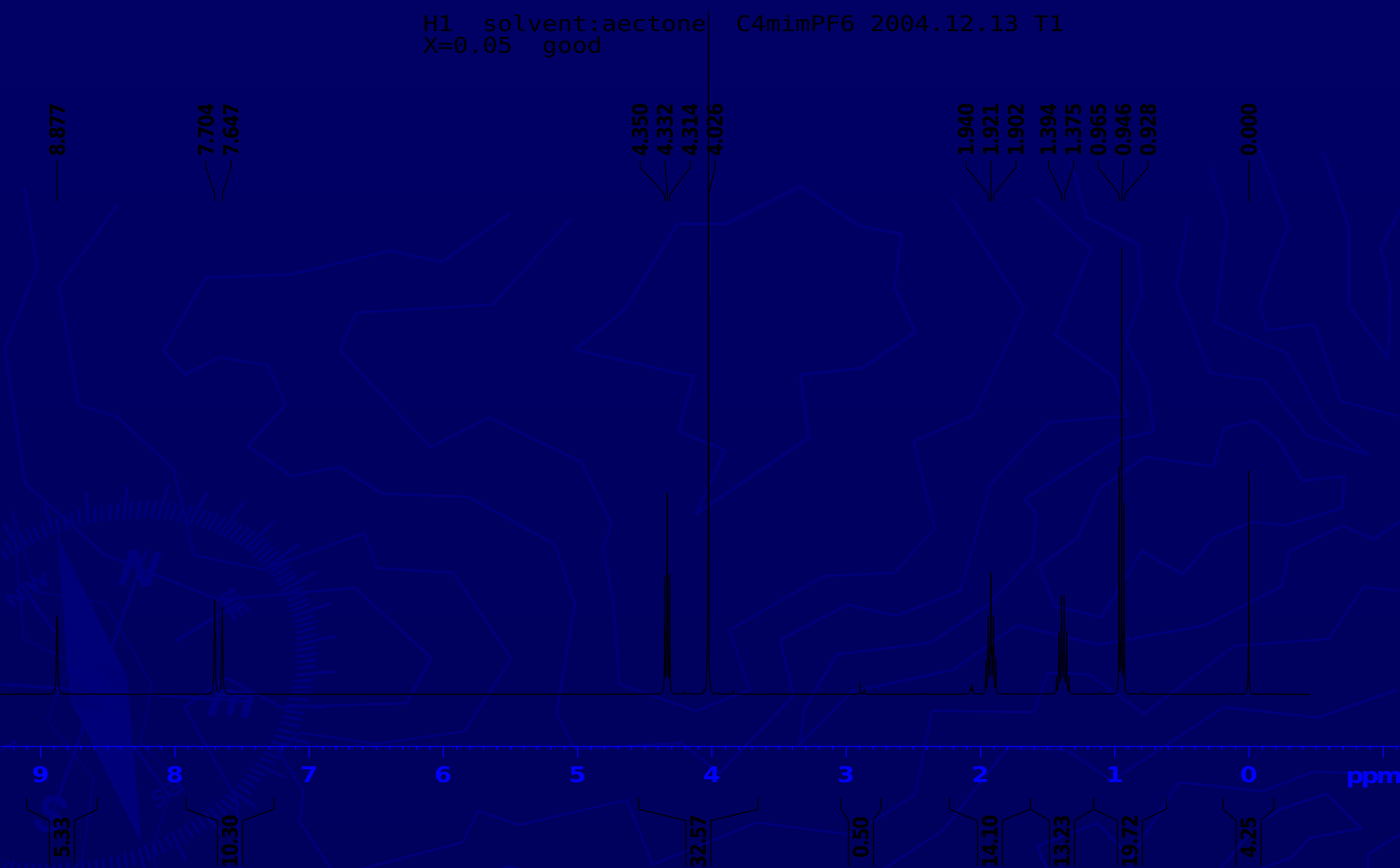
目前最常用的标准物质是 TMS[$(CH_3)_4Si$]。在大部分有机溶剂中有很好的溶解度。TMS 为球形分子，所有质子的化学环境相同。TMS 信号一般位于核磁共振图谱最高场区（右侧）的单峰。TMS 的化学位移被规定为σ 0.00，其它有机物质的共振峰大多在此峰的左边（即σ为正值）。另外 TMS 的沸点为 27℃，测试后很容易除去。

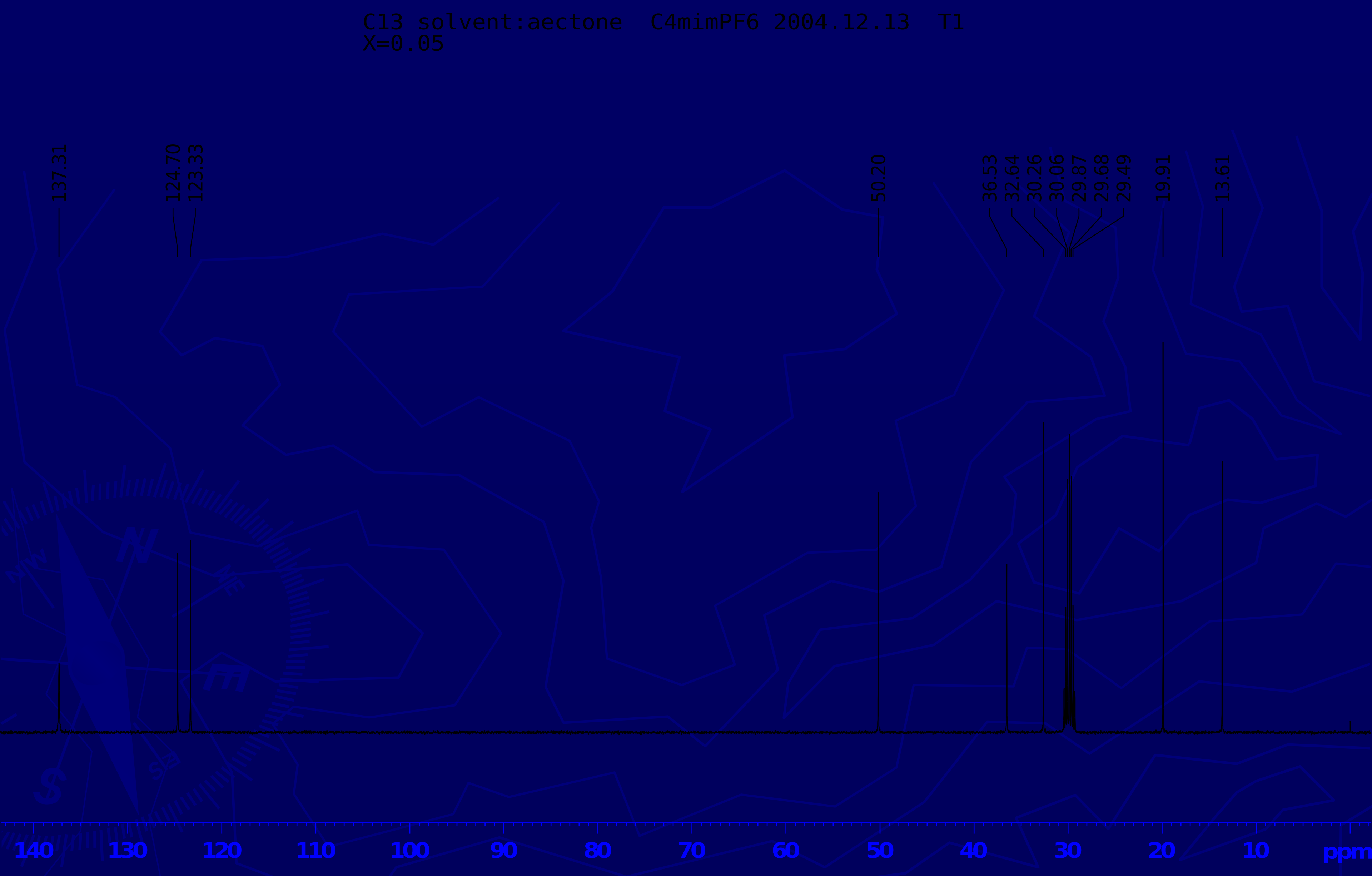


TMS



DDS


H1 solvent:aectone C4mimPF6 2004.12.13 T1
X=0.05 good
8.877
7.704
7.647
4.350
4.332
4.314
4.026
1.940
1.921
1.902
1.394
1.375
0.965
0.946
0.928
0.000
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
5.33
10.30
32.57
0.50
14.10
13.23
19.72
4.25



C13 solvent:aectone C4mimPF6 2004.12.13 T1
X=0.05
137.31
124.70
123.33
50.20
36.53
32.64
30.26
30.06
29.87
29.68
29.49
19.91
13.61
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
ppm

第四章 影响化学位移的因素与各类氢核的化学位移

4.1 化学位移与结构的关系
4.1.1 电子效应
a. 诱导效应
分子中某一氢核的化学位移与该核外层的电子云密度有很大的关系，电子云密度越
大，所产生的感应磁场越大，核的实受磁场越弱，即受到的屏蔽作用越大。通常把
电负性引起的去屏蔽作用叫做诱导效应。

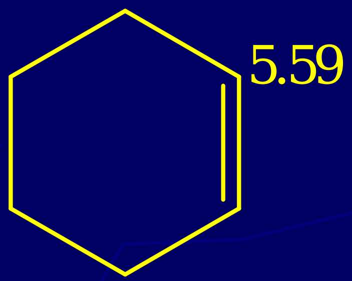
[illegible]	δ
CH_3I	2.16
CH_3Br	2.68
CH_3Cl	3.05
CH_3F	4.26

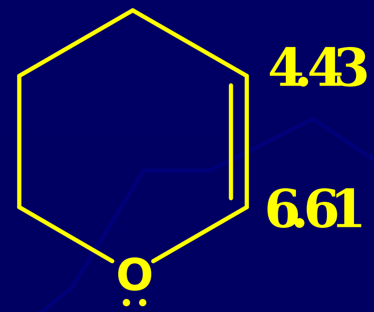
↓ [illegible] (5 characters, beside the formula column)

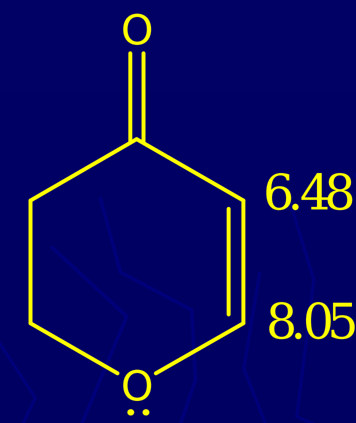
↓ [illegible] (5 characters, beside the δ column)

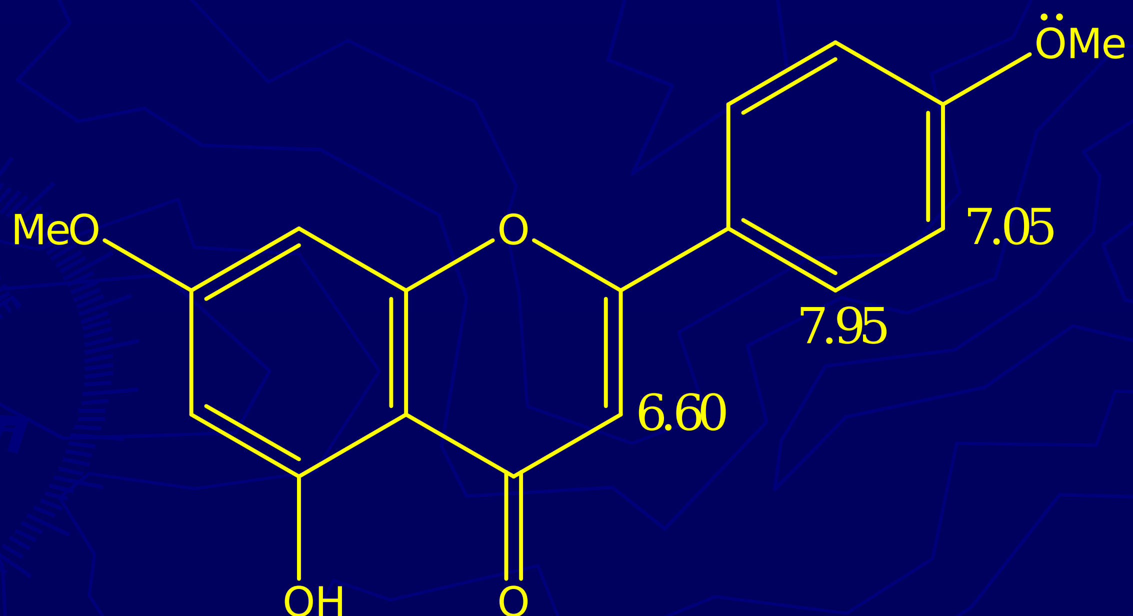
b. 共轭效应

氧、氮等杂原子可于双键、苯环进行 p-π 共轭，故在连有这些杂原子的共轭体系中，要同时考虑由于电负性和共轭效应所引起的电子云密度分布的变化。例如：下列化合物氢核的化学位移与共轭体系的电子云转移方向呈有规律的相关性。


5.59


4.43
6.61
O


O
6.48
8.05
O

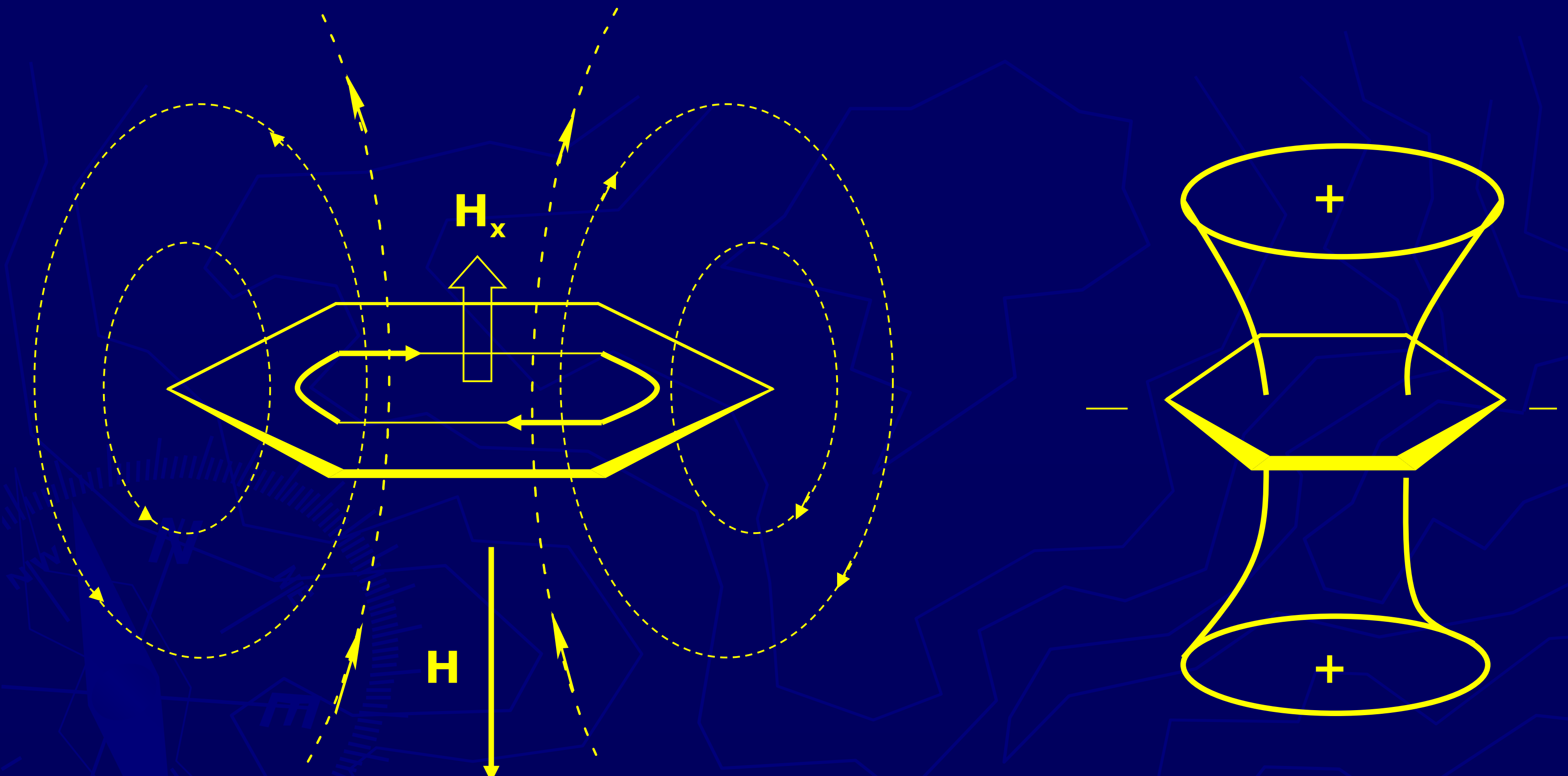

OMe
MeO
O
7.05
7.95
6.60
OH
O

4.1.2 邻近基团的磁各向异性

大量资料表明，某些化学键和基团呈现各向异性，它们可对不同空间位置上的质子施加不同的影响，即它们的屏蔽作用是有方向性的。

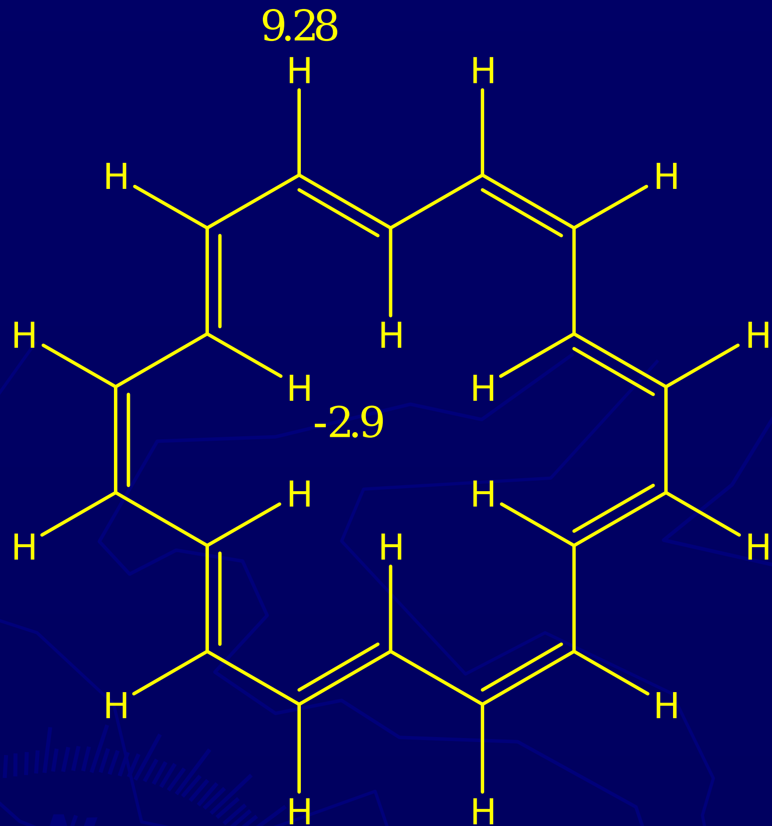
a. 芳环

苯环上六个 sp^2 杂化碳原子共平面，六个π轨道则可两面交盖形成大π共轭体系。此大π共轭体系可在外加磁场的作用下产生抗磁环流（见下图）。

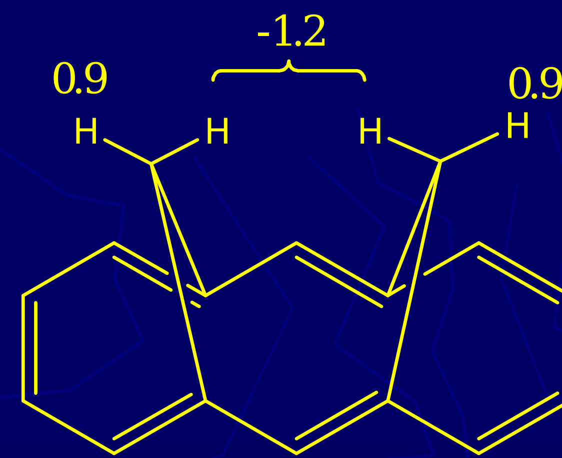


H
x
H
+
+
—
—

- 在苯环的外周区域感应磁场的方向与外加磁场的方向相同（顺磁屏蔽），苯环质子正好位于去屏蔽区，实受磁场强度为外加磁场和感应磁场之和，这些质子可在较低的磁场下发生共振（故此区域标以“ -” 号），其 δ 值比较大。
- 在苯环上下方感应磁场与外加磁场相反（抗磁屏蔽），位于苯环上下方的质子的实受磁场为外加磁场与感应磁场的差，这些质子必须在较高的磁场下才能发生核磁共振（故此区域标以“ +” 号），其 δ 值比较小，甚至是负值。



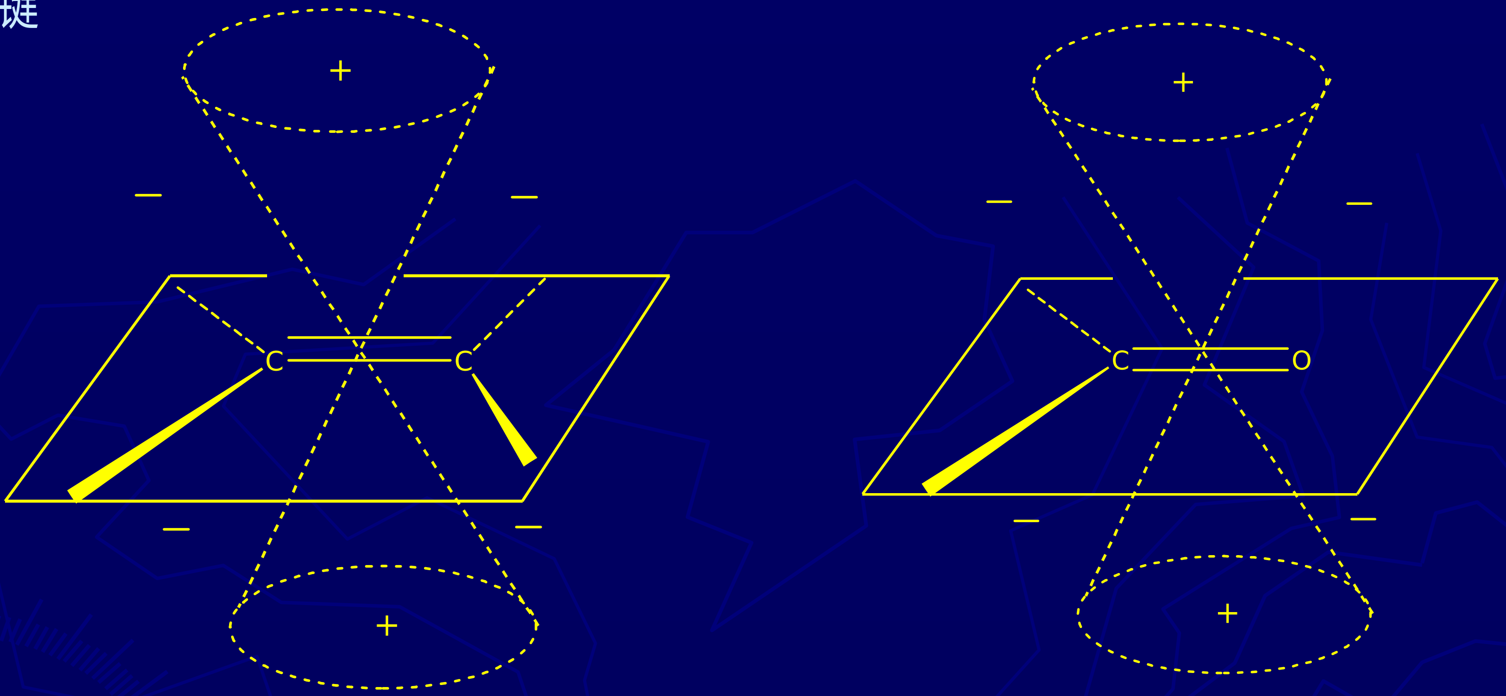
[illegible]



[illegible]:δ7.9~7.0

- [illegible]π[illegible]δ 9.28 [illegible]δ-2.9[illegible]

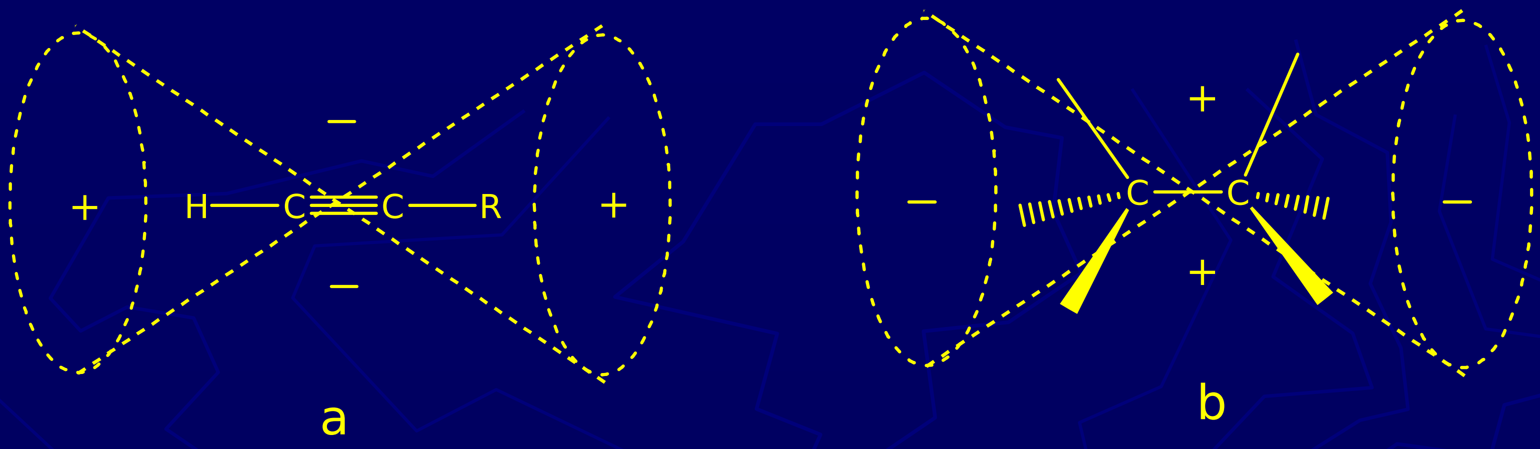
b. 双键



双键的磁各向异性

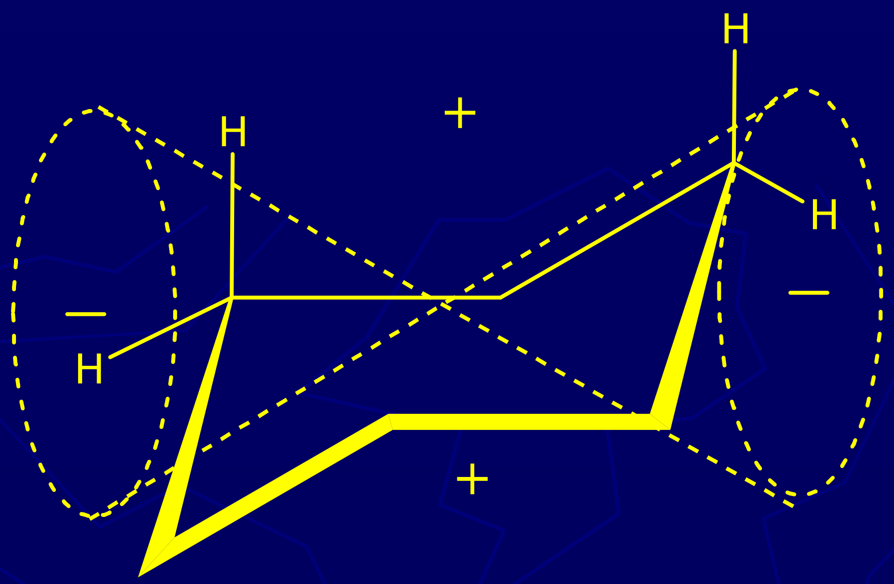
- 羰基和碳碳双键与苯环相似。在其平面上下方均有一个锥形屏蔽区（用“＋”号表示的区域），其它区域为去屏蔽区（用“－”号表示的区域）。

C. 叁键和单键



叁键 a 和单键 b 的磁各向异性

- 叁键互相垂直的两个π轨道电子可以绕σ键产生环电流，在外加磁场作用下可以产生与叁键平行但方向与外加磁场相反的感应磁场，即叁键两端位于屏蔽区，叁键的上下为去屏蔽区。单键也有各向异性，其方向与双键相似。



单键的磁各向异性对直立和平伏氢的影响

- 在比较具有六元环结构的甾体和萜类成分的氢谱时发现，直立键上质子的化学位移一般要比平伏键小 0.05~0.8 。这种差别实际就是由单键的各向异性作用引起的。

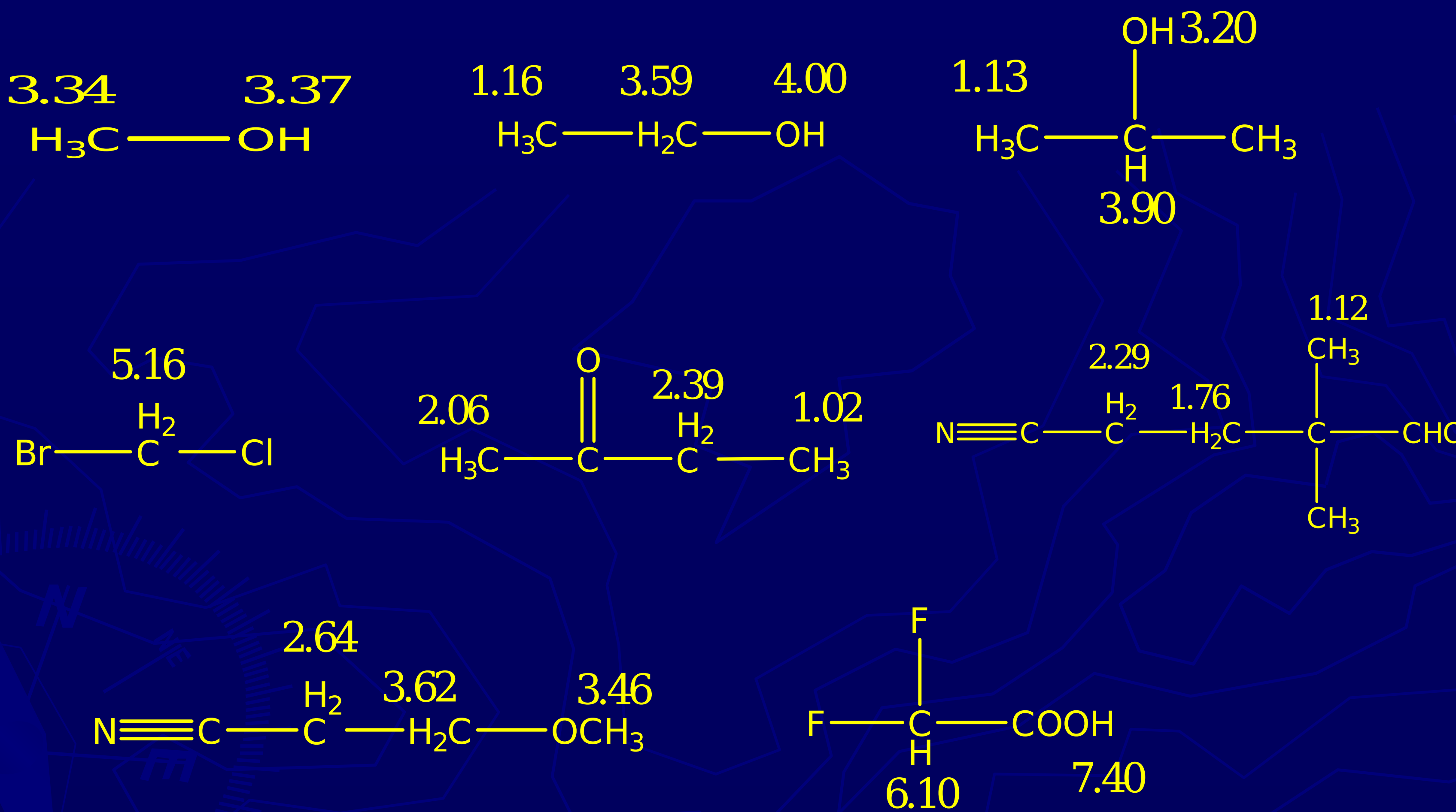
d. 氢键

► 氢键的形成往往使该质子信号向低场移动，这是因为氢键的缔合作用减少了质子周围的电子云密度。缔合又可分为分子内缔合和分子间缔合。前一种缔合与浓度几乎无关；后者取决与浓度的高低，浓度愈高，缔合愈甚。故在实验操作上可采用稀释法区分分子内和分子间缔合。
e. 溶剂效应
► 实验证明，同一个样品在不同溶剂中测定的核磁共振谱图会有所差异，这是因为有些溶剂如苯、吡啶等本身存在亲核或亲电子中心，可与样品形成“瞬间复合物”，改变了有关质子的实际存在状态，从而使其化学位移有所漂移。

4.2 各类氢核的化学位移

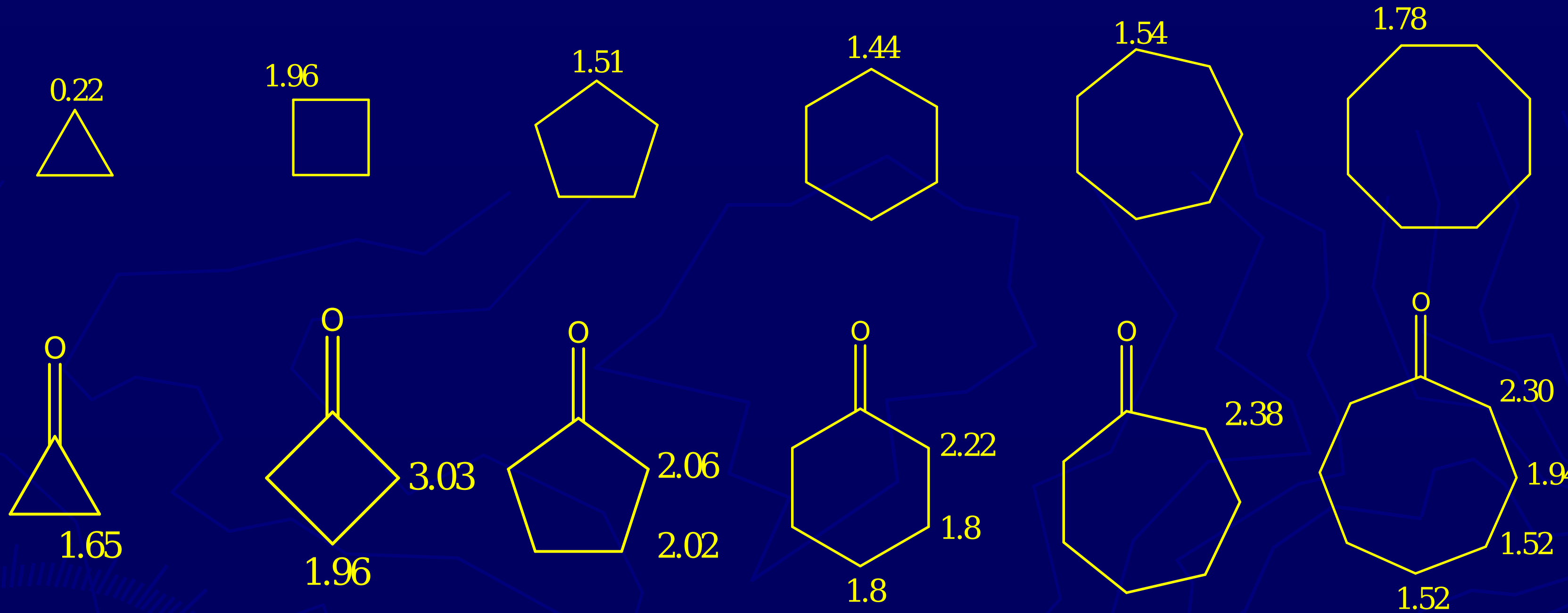
4.2.1 sp^3 杂化碳上的氢

- sp^3 杂化碳上的氢，即饱和烷烃（基）中的氢的化学位移一般在 δ0～2 之间，且大致按环丙烷 $<CH_3<CH_2<CH$ 的顺序依次增大。但当与氢相连的碳上同时连有强吸电子原子，如氧、氯、氮等，或者邻位有各向异性基团，如双键、羰基、苯基等时，它们的化学位移值会大幅度增加，往往超出此范围。



3.34 3.37
H3C—OH
1.16 3.59 4.00
H3C—H2C—OH
OH 3.20
1.13
H3C—C—CH3
H
3.90
5.16
Br—CH2—Cl
O
2.06 2.39 1.02
H3C—C—CH2—CH3
1.12
CH3
2.29 1.76
N≡C—CH2—H2C—C—CHO
CH3
2.64 3.62 3.46
N≡C—CH2—H2C—OCH3
F
F—C—COOH
H
6.10 7.40

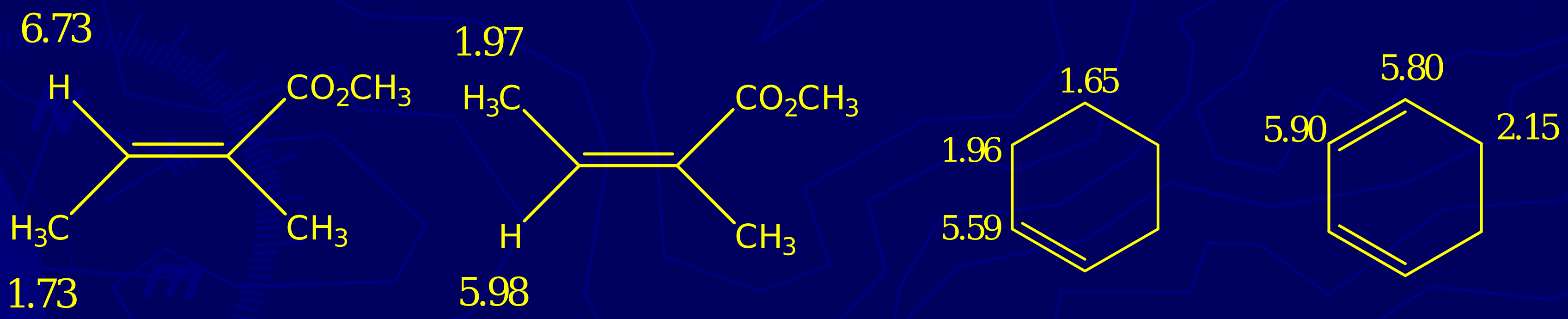
sp^3


0.22
1.96
1.51
1.44
1.54
1.78
O
1.65
O
3.03
1.96
O
2.06
2.02
O
2.22
1.8
1.8
O
2.38
O
2.30
1.94
1.52
1.52

sp3

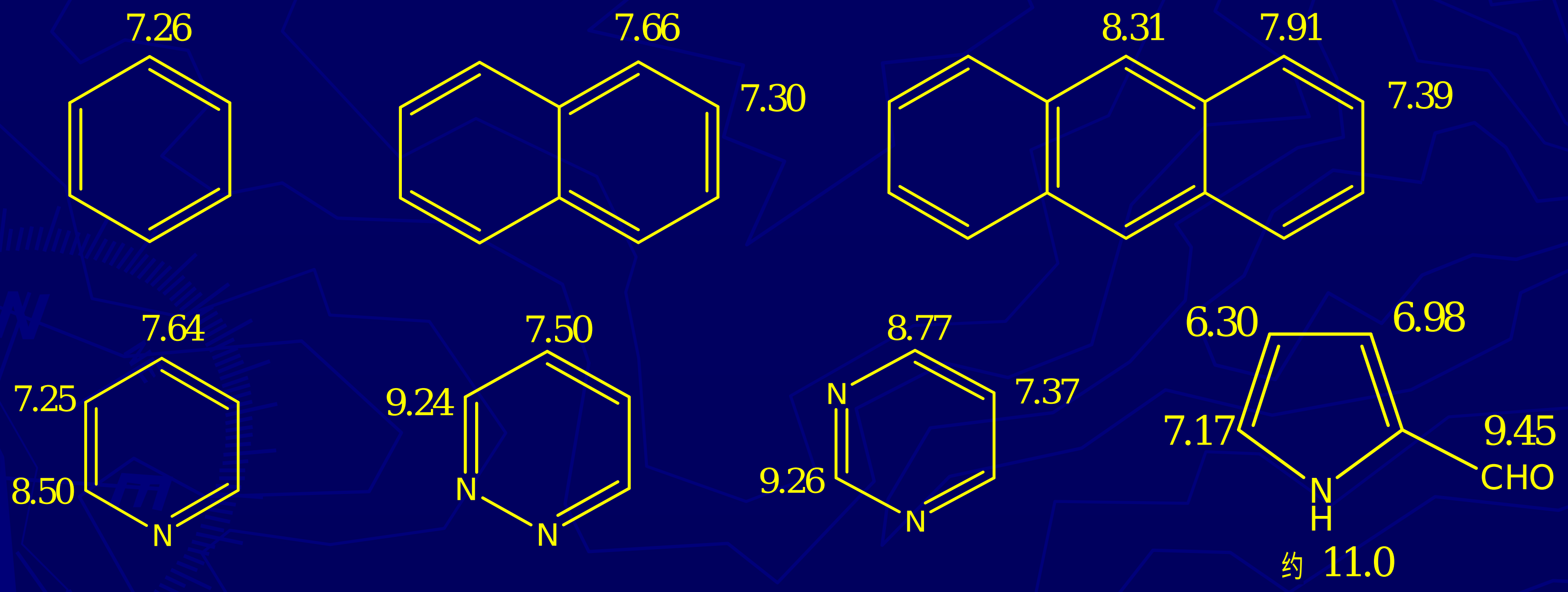
4.2.2 sp^{2}杂化碳上的氢

- sp^2 杂化碳上的氢核是指烯氢和苯环上的氢，烯氢的化学位移在 δ4.5~7.0 之间，芳氢及α，β - 不饱和羰基系统中β位信号在 δ6.0~8.0 之间，醛基氢在 δ9.0~10.0 之间。



一些烯氢的化学位移

- 芳环和芳杂环也是由 sp^2 杂化碳组成的。由于受到各向异性作用，芳环上的氢多在较低场出现核磁共振信号。



一些芳环和芳杂环氢的化学位移

4.2.3 sp 杂化碳上的氢

- sp 杂化碳多指炔烃，有时也指叠烯碳，如丙二烯。炔氢及炔键上甲基的化学位移一般都在 δ1.7～2.3 之间。炔键易与其它不饱和键及带有孤对电子的杂原子发生共轭，故炔链上的取代情况对炔氢的化学位移影响较大。

1.80 H—C≡C—H

1.73-1.88 H—C≡C—R

2.71-3.37 H—C≡C—Ar

2.23 H—C≡C—CO_2H

1.95 H—C≡C—C≡C—R

一些炔氢的化学位移

4.2.4 活泼氢

- 活泼氢不仅容易与带有孤对电子的杂原子缔合，而且可以与介质中的活泼氢进行动态交换。

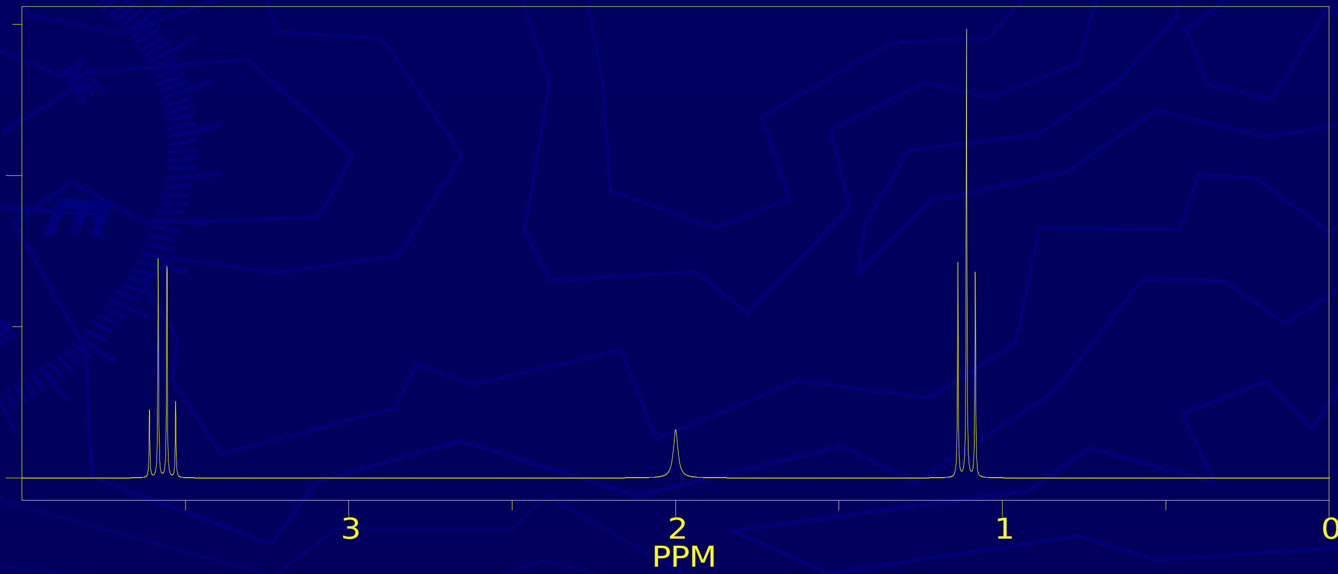
化合物	δ
ROH	0.5~5.0
ArOH(游离)	4.0~8.0
ArOH(分子内缔合)	10.0~15.0
ROOH	6.5~9.5
烯醇(分子内缔合)	15.0~19.0
RCOOH	10.0~13.5

一些氢键质子的化学位移范围

第五章 自旋－自旋偶合

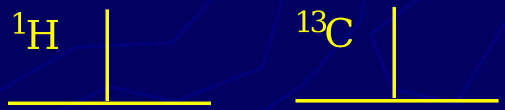
5.1 引言

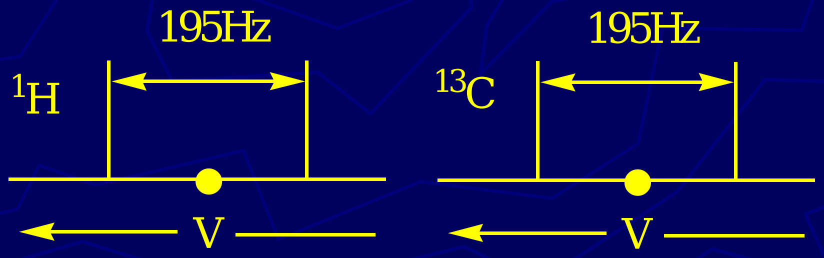
本章介绍原子核之间的磁相互作用，称之为自旋 - 自旋偶合，标量偶合或者称为 J- 偶合。这种磁相互作用使液态乙醇（CH_3CH_2OH）产生 8 个共振（原来是 3 个共振峰）。

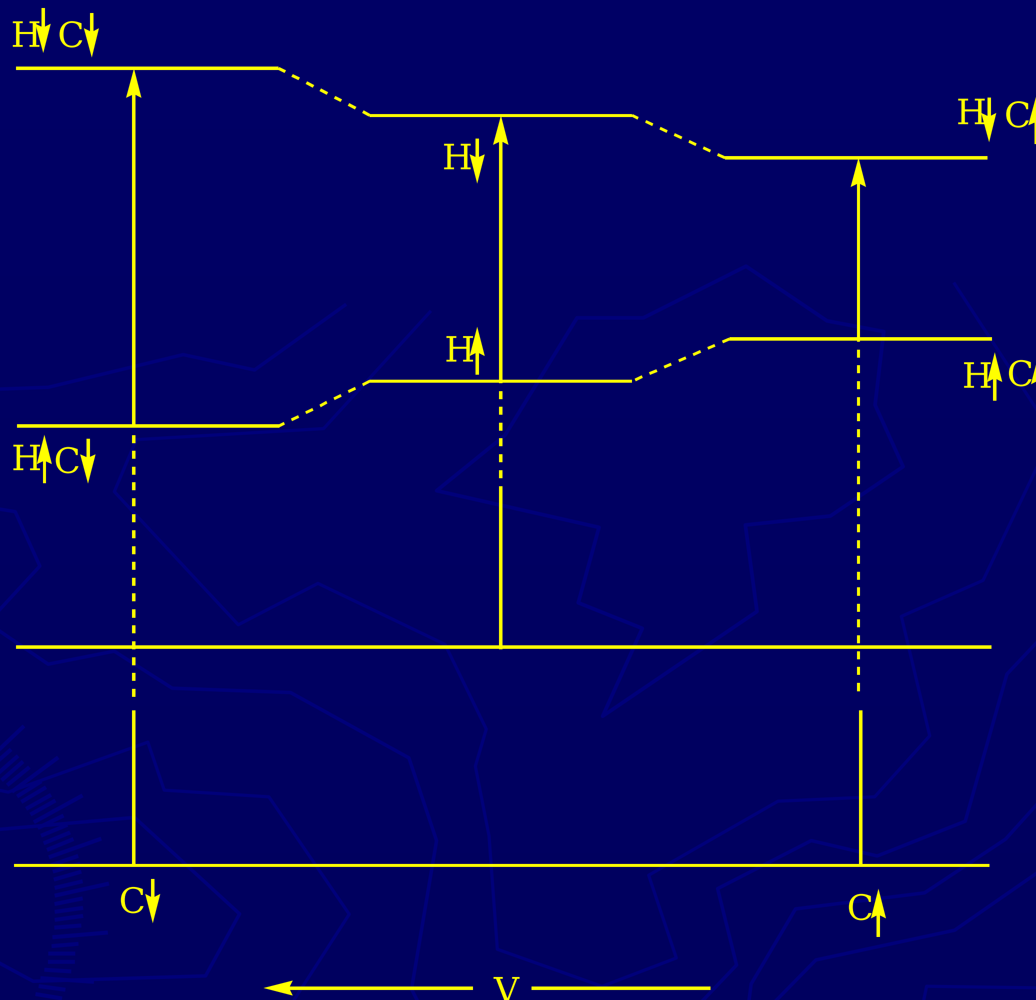


5.2 自旋—自旋偶合对 NMR 谱的影响

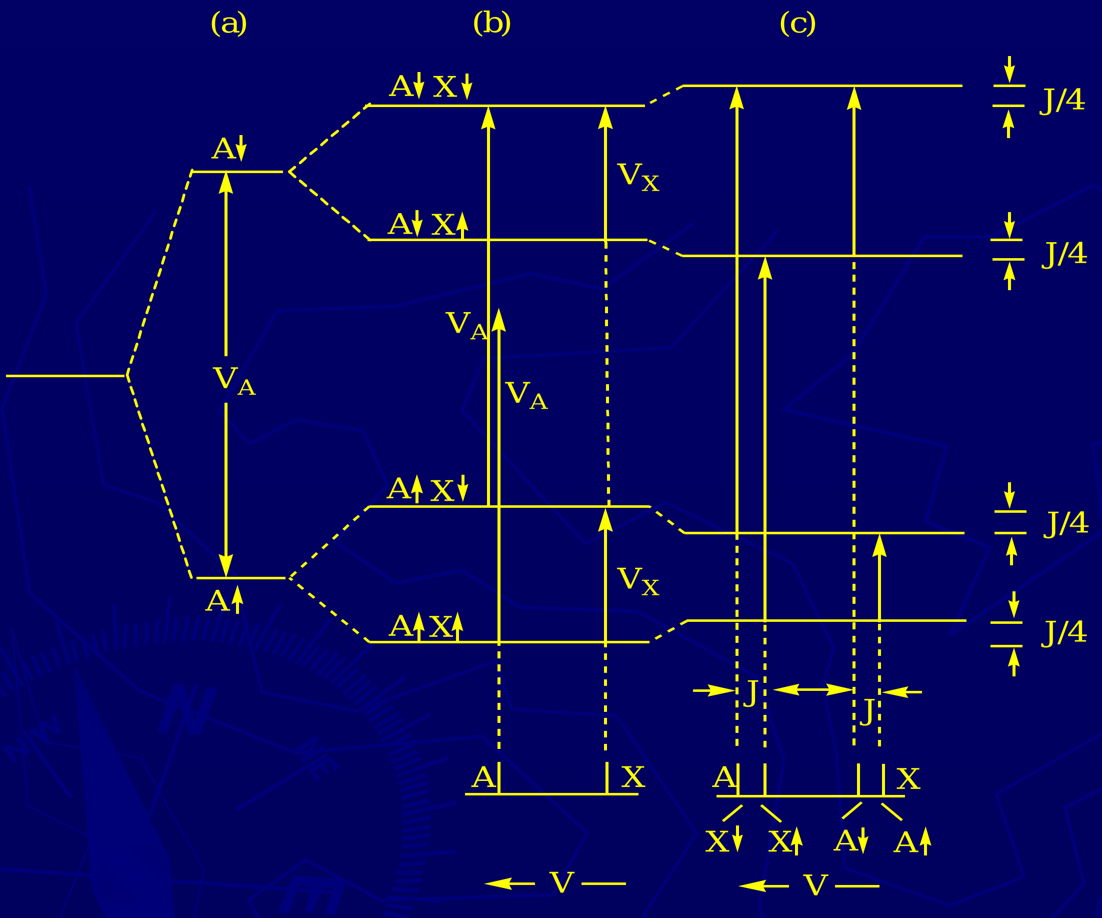
- 自旋—自旋偶合会引起 NMR 谱线的进一步分裂，如 CH_3CH_2OH，CH_3 峰分裂为三重峰，相对强度为 1:2:1，CH_2 峰分裂为四重峰，相对强度为 1:3:3:1 。
- 例： $H^{13}CO_2^-$ 　^1H 和 ^{13}C： I=½
- 在无偶合的情况下：
- 在 ^{13}C-^1H 偶合的情况：







^{1}H-^{13}C [illegible] ^{1}H [illegible]



自旋自旋 A 和 X 能级图和波谱

(a) A 核与磁场 B_0 的相互作用

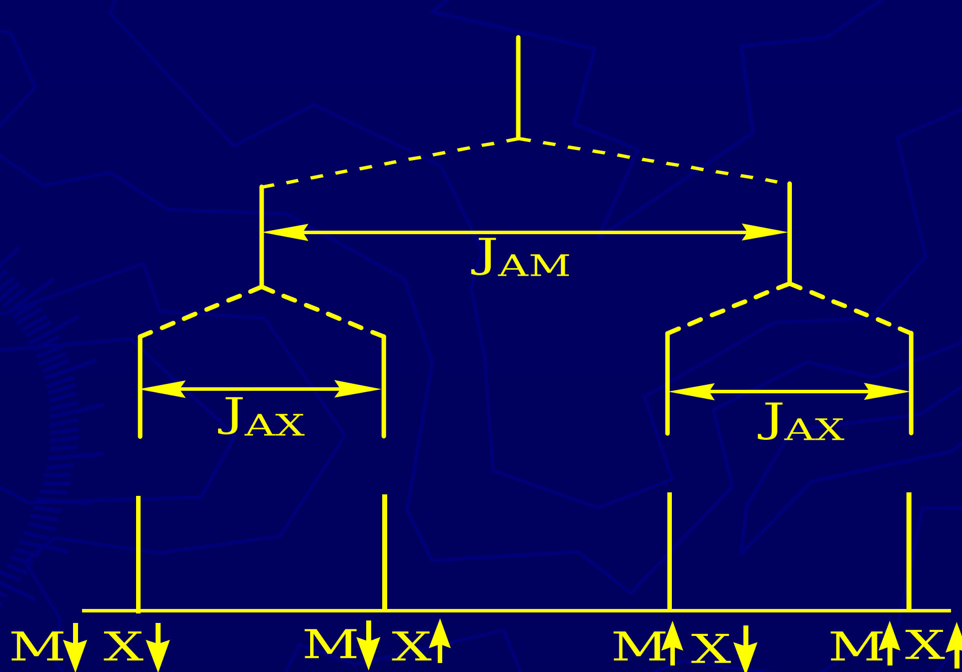
(b) X 核与磁场 B_0 的相互作用

(c) 标量偶合 $J=J_{AX}>0$

5.3 [illegible]

(1) AX [illegible] I=½ [illegible] $H^{13}CO_2^-$ [illegible]

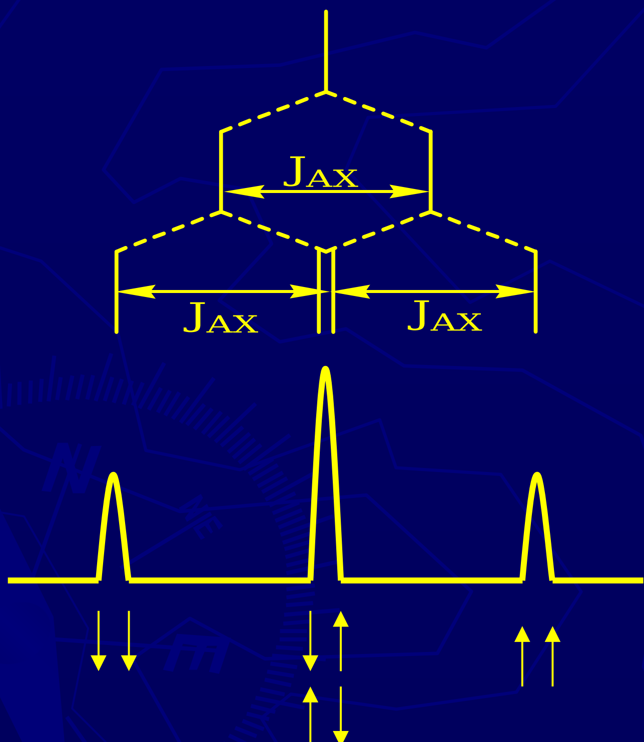
(2) [illegible] (I=½)(AMX) [illegible] $J_{AM} > J_{AX} > 0$ [illegible]



m_M	m_X	$-\sum J A_K M_K$ $K=M,X$
+½	+½	$-\frac{1}{2}(J_{AM}+J_{AX})$
+½	-½	$-\frac{1}{2}(J_{AM}-J_{AX})$
-½	+½	$+\frac{1}{2}(J_{AM}-J_{AX})$
-½	-½	$+\frac{1}{2}(J_{AM}+J_{AX})$

Spin-spin coupling in an AMX spin system

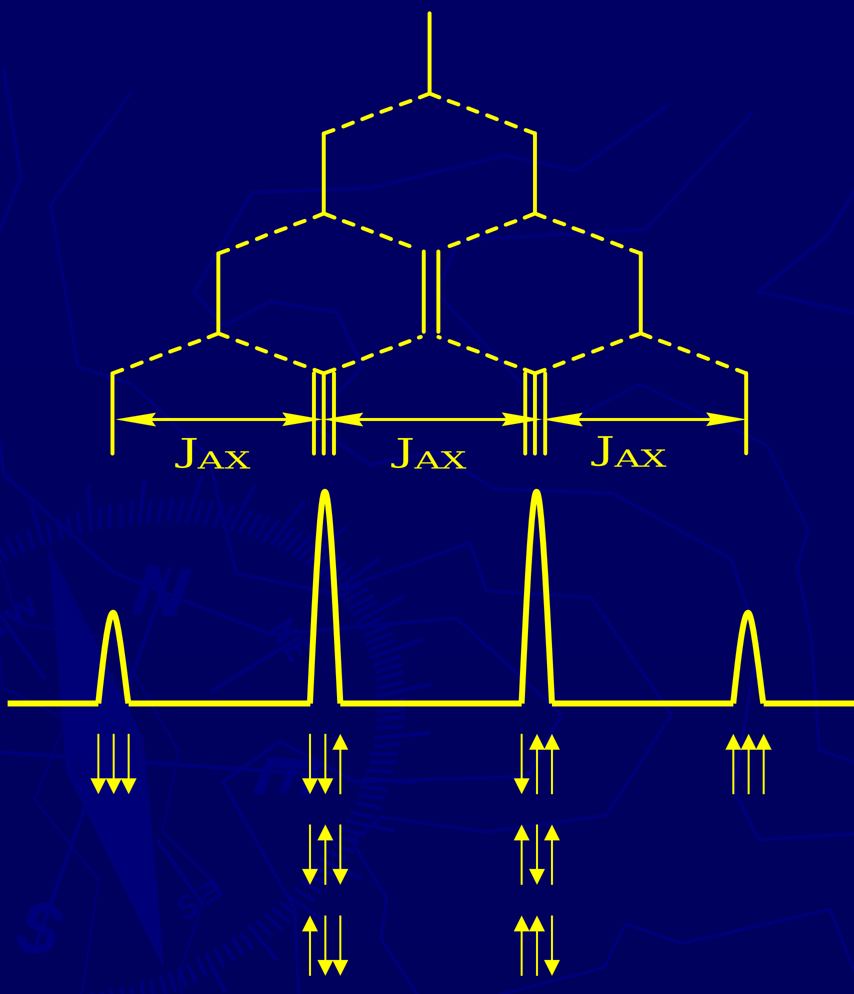
(3) [illegible] ([illegible] ½) AX_2 [illegible]



NMR spectrum of nucleus A in AX_2 spin system.

The triplet arises from the four combinations of the two X spins, as indicated. Drawn for $J_{AX}>0$.

(4) [illegible] ([illegible] ½)AX_3 [illegible]



NMR spectrum of nucleus A in AX_3 spin system.

The quartet arises from the eight combinations of the three X spins, as indicated. Drawn for $J_{AX}>0$.

m_1	m_2	m_3	$-\Sigma J_{AX} m_i$
+½	+½	+½	$-{}^3/_2 J_{AX}$
+½	+½	-½	$-½ J_{AX}$
+½	-½	+½	
-½	+½	+½	
+½	-½	-½	$+½ J_{AX}$
-½	+½	-½	
-½	-½	+½	
-½	-½	-½	$+{}^3/_2 J_{AX}$

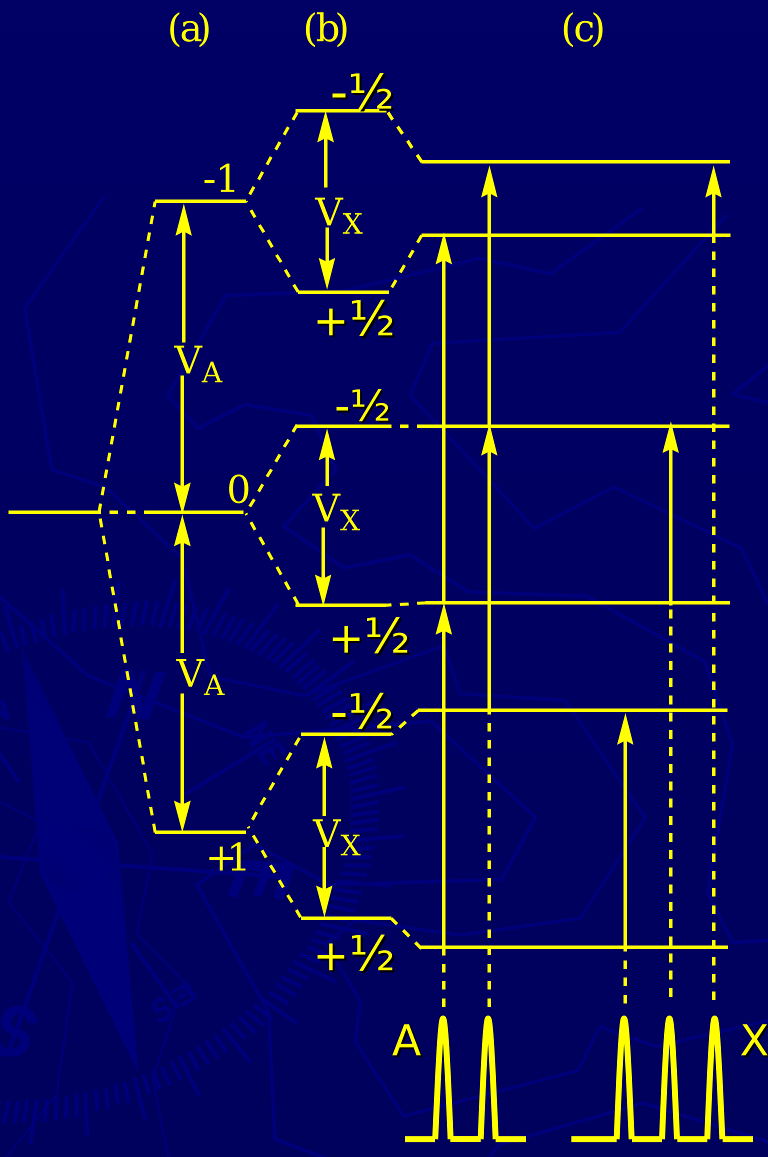
Spin-spin coupling in an AX_3 spin system

(5) □ n □□□□ (□□ ½)AX$_n$ □□□

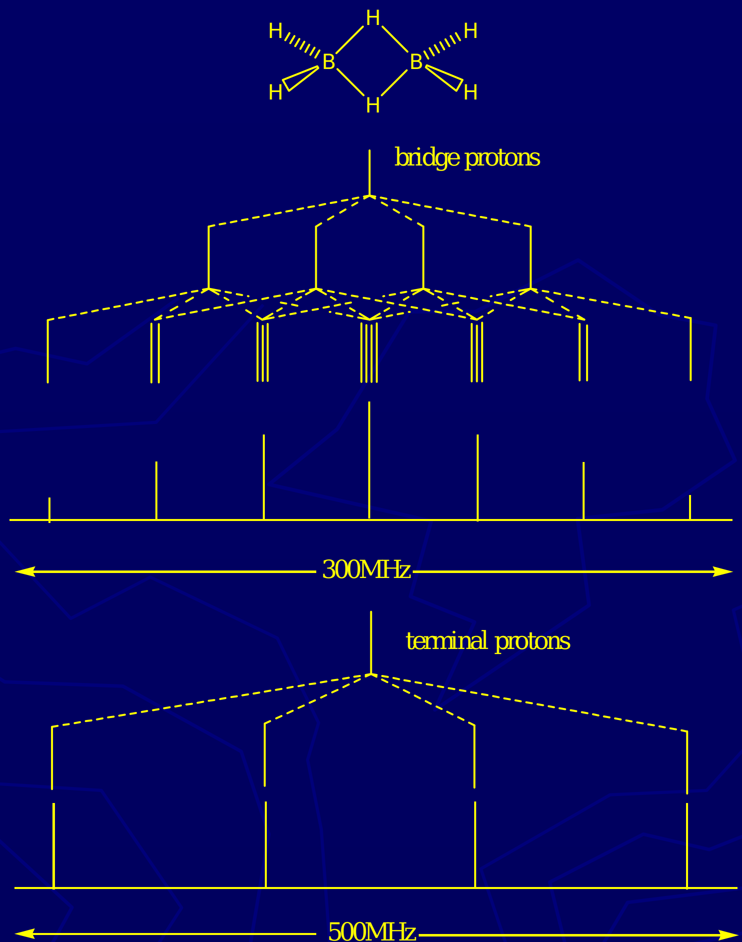
			1				A
		1		1			AX
		1	2	1			AX_2
	1	3		3	1		AX_3
	1	4	6	4	1		AX_4
1	5	10		10	5	1	AX_5
1	6	15	20	15	6	1	AX_6
3	2	1	0	-1	-2	-3	

← $(V-V_A)/J_{AX}$

(6) □ >½ □□□□



□1:^{14}NH(I=1)



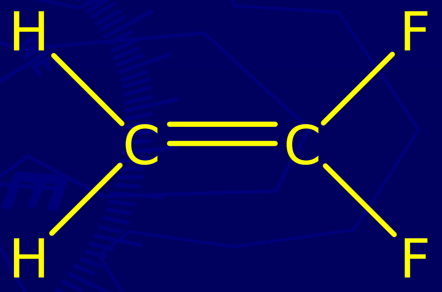
□ 2: ^{11}B(I=3/2)

5.4 等性核

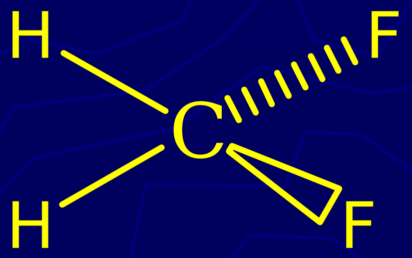
有二类等性核：化学等性和磁等性

□ CH_2F_2 分子中，二个质子具有同样的化学位移，每一个质子对 F_a □ F_b □ 有相同的偶合常数。

□ $CH_2=CF_2$ 中，顺式和反式 ^1H-^{19}F 偶合常数不同。



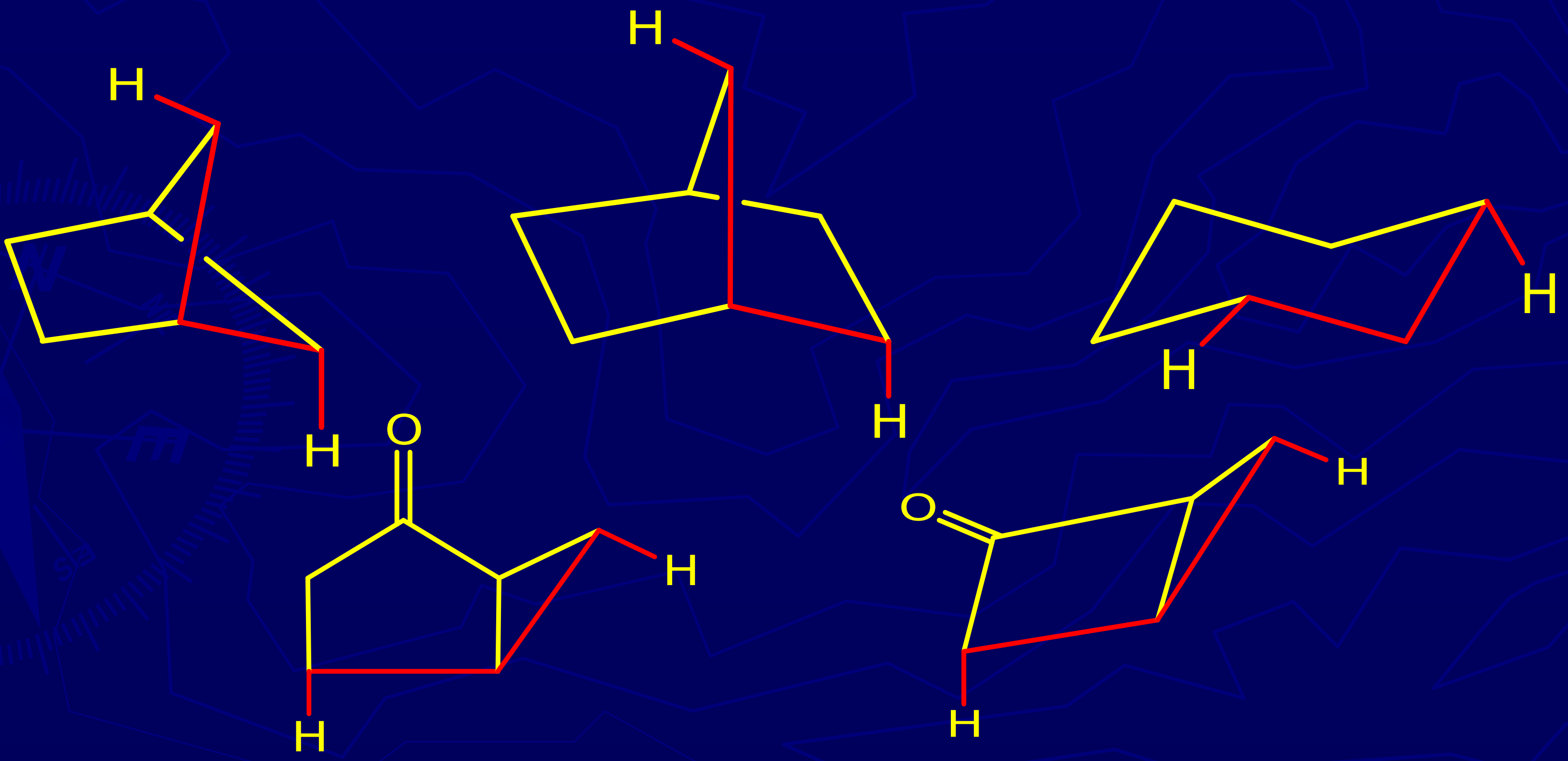
化学等性质子



磁等性质子

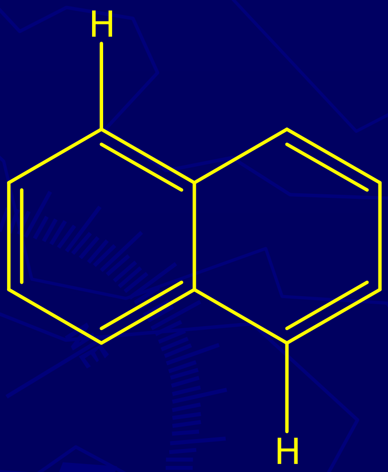
5.5 长程偶合

► 跨越四根键及更远的偶合称为长程偶合，偶合常数一般小于 1Hz 。但是，对于连结偶合核的键在空间中呈固定‘ W ’构型的分子。

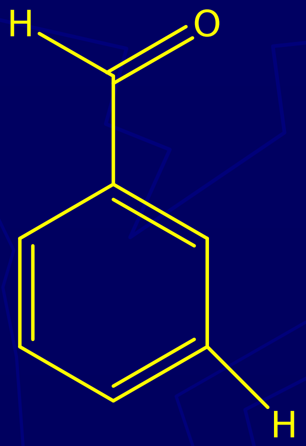


- 在‘ W ’构型中，偶合常数 ^3J(H，H) 为正号。
- 非刚性分子如丙烷及其衍生物， ^4J(H，H) 值小于 0.5Hz ，并且只有在高分辨的条件下才能观察到。
- 烯丙基化合物中质子之间的四键偶合强烈地依赖于 C－H 键与双键 π 轨道的轴之间的角度 φ. 烯丙基偶合的符号均为“－”。
- φ ＝ 0°： 最大（- 3Hz）
- φ ＝ 90°: 最小（- 0.5Hz）

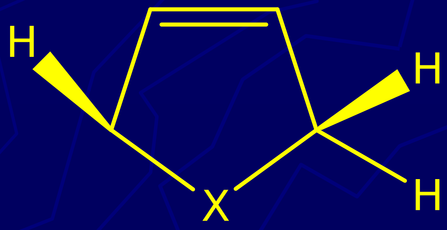
- 五键或大于五键的偶合只有在很少数的情况下才能观测到。如不饱和化合物萘，苯甲醛和在 allenes 及 alkynes 。
- 对于 home-allylic proton pair 来说，常常发现非常大的偶合常数，在不饱和五元杂环中，观测到相隔四根单键和一个双键的偶合 5J 。



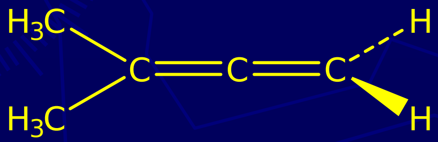
0.8Hz



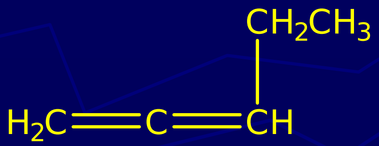
0.4Hz



X=O, HN
up to 0.7Hz



3.0Hz



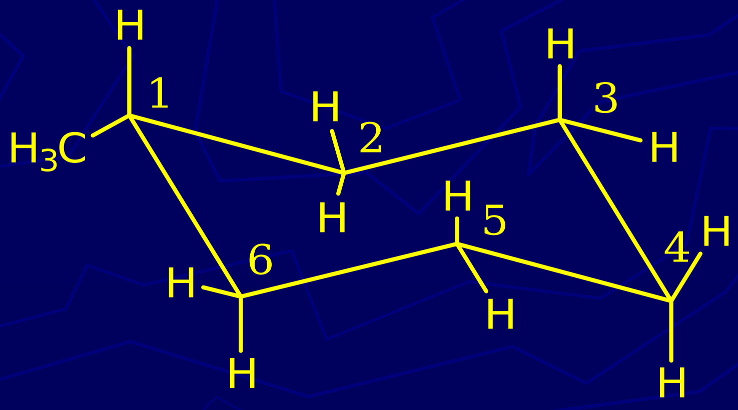
2.6Hz

第六章 ^{13}CNMR 谱

有机化合物中，^{13}C 化学位移的范围比 ^{1}H 要大得多，δ= 0～200ppm 之间，因此，^{13}C 谱线的分辨相当好。^{13}C 谱在研究有机分子结构方面比 ^{1}HNMR 重要得多。对于分子中的每一个碳来说，经常只给出相应的一条谱峰。

6.1 烷烃和环烷烃

以甲基环己烷为例，氢谱 **δ**～0.8－2ppm，分辨 不好且呈宽峰。碳谱 δ=50～60ppm，分辨良 好。



► 烷烃： 在烷烃中，某个 ^{13}C 核的化学位移依赖于位于 α 和 β 位置邻近碳的数目，同时依赖于碳链分枝程度，在表中列出某些烷烃的 ^{13}C 化学位移值。

化合物	δ(C¹)	δ(C²)
CH_4	-2.3	
CH_3-CH_3	6.5	
$CH_2(CH_3)_2$	16.1	16.3
$(CH_3$-$CH_2)_2$	13.1	24.9
$CH(CH_3)_3$	24.6	23.3
$C(CH_3)_4$	27.4	31.4

烷烃的 ^{13}C 化学位移

► 取代基明显地影响着化学位移。如表所示，以丙烷的衍生物为例：H 原子被 CH_3 取代 α 和 β-^{13}C 核的屏蔽分别降低 8.8 和 8.6ppm 。而与之相反，γ-^{13}C 核屏蔽增加大约 3ppm，（分别称之为 α-，β- 和 γ-效应）。α 效应随取代基电负性的增加而增加，F 使 α – ^{13}C 核的化学位移增加~ 70ppm ，Cl ，Br 表现出类似的电负性关系，I 则为例外。

X	δ($C^α$)	δ($C^β$)	δ($C^γ$)
H	16.1	16.3	16.1
CH_3	24.9	24.9	13.1
NH_3	44.6	27.4	11.5
NO_2	77.4	21.2	10.8
F	85.2	23.6	9.2
Br	35.4	26.1	12.7
I	9.0	26.8	15.2

丙烷衍生物的 ^{13}C 化学位移

- 环烷烃，表中给出某些环烷烃的 δ 值。环丙烷中的 ^{13}C 核具有出乎意料之外的屏□□用 (正□□) □ □ ^{1}H 谱的情况相类似。五元环以上的其它化合物，^{13}C δ □24 ⊦ 29ppm □□□

化合物	**δ**
Cyclopropane	-2.8
Cyelobutane	22.4
Cyclopentane	25.8
Cyclohexane	27.0
Cycloheptane	28.7

环烷烃的 ^{13}**C** 化学位移

6.2 烯烃

- 烯烃中烯碳的 ^{13}C 化学位移 （δ 值在 100-150ppm 之间） 远大于相应烷烃中 ^{13}C 的化学位移值。 末端烯碳的化学位移较小 ，在烯烃中，烷基取代的 ^{13}C 化学位移较大 (δ= 120 ～140) ，末端烯碳 (δ=105 ～120)。

化合物	δ(C^1)	δ(C^2)	δ(C^3)
$H_2C^1=C^2H_2$	123.5		
$H_3C^3C^1H=C^2H_2$	133.4	115.9	19.9
$H_3CCH=CHCH_3$(cis)	124.2		11.4
$H_3CCH=CHCH_3$(trans)	125.4		16.8
$(H_3C)_2C=CH_2$	141.8	111.3	24.2
Cyclohex-l-ene	127.4		25.4 (C^4: 23.0)

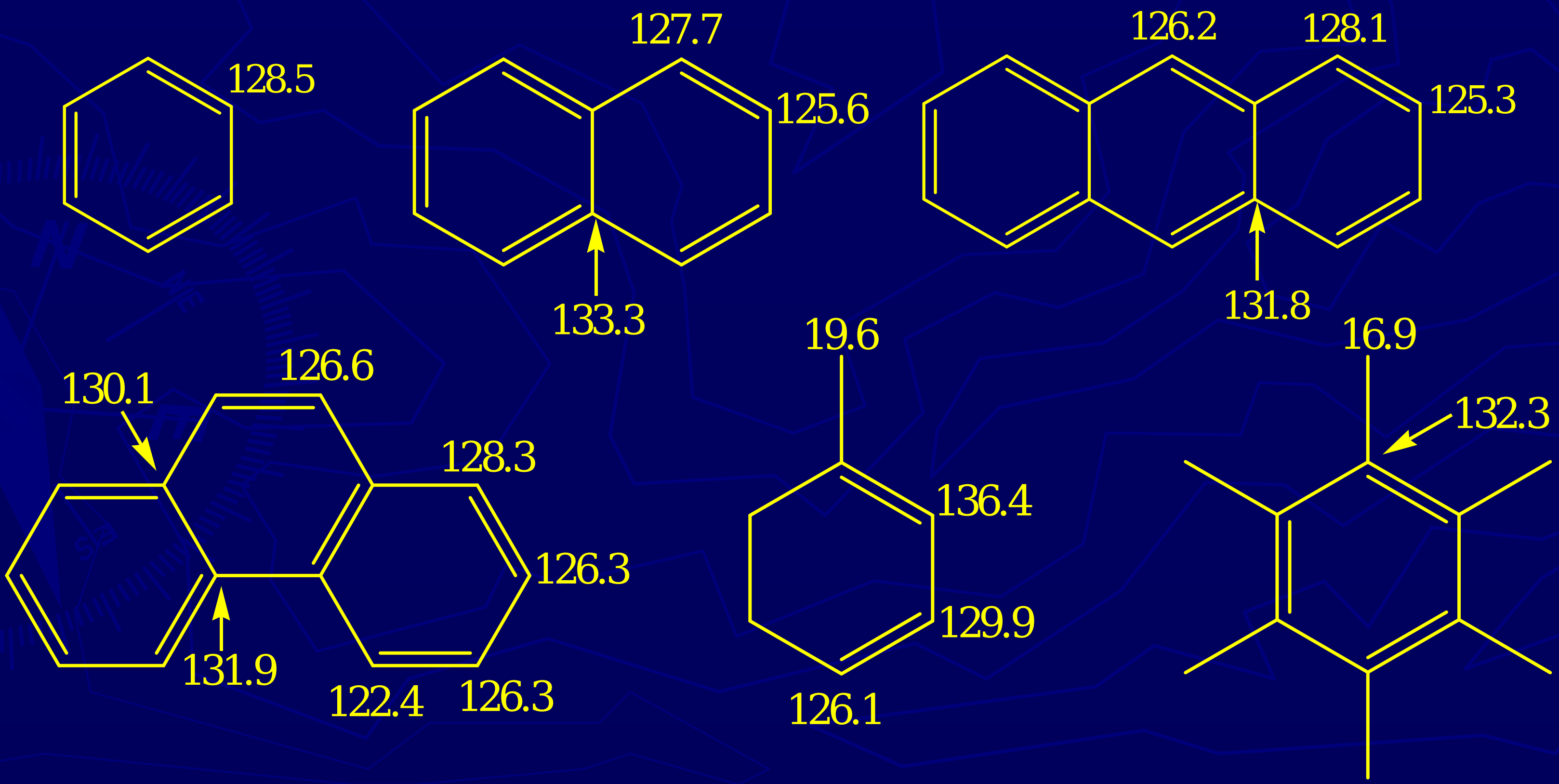
一些烯烃的 ^{13}C 化学位移

X	δ(C^1)	δ(C^2)
-H	123.5	123.5
-CH_3	133.4	115.9
-CH=CH_2	137.2	116.6
-C_6H_5	137.0	113.2
-F	148.2	89.0
-Cl	125.9	117.2
-Br	115.6	122.1
-I	85.2	130.3
-OCH_3	153.2	84.1
-$OCOCH_3$	141.7	96.4
-NO_2	145.7	122.4
CN	108.2	137.5

取代乙烯烯碳 ^{13}C 化学位移

6.3 芳烃（苯，烷基苯，稠环芳烃）

- 苯，烷基苯取代，稠环芳烃，轮烯，其 13C 信号的 δ 值，大约在 120 至 140 之间，下面列举一些常见的芳烃化合物。



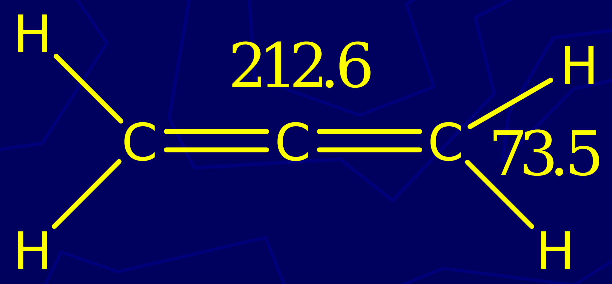
► 引入取代基后， ^{13}C 的化学位移范围拓宽，其范围为 δ= 100 ～ 150 ppm 。烯烃的化学位移也落在这个范围内。有时这会给谱线的归属带来困难。表列出某些单取代基苯环上碳的 ^{13}C 化学位移。

X	δ(C^1)	δ(C^2)	δ(C^3)	δ(C^4)
-H	128.5			
$-CH_3$	137.7	129.2	128.4	125.4
-COOH	130.6	130.1	128.4	133.7
-F	163.3	115.5	131.1	124.1
-OH	155.4	115.7	129.9	121.1
$-NH_2$	146.7	115.1	129.3	118.5
$-NO_2$	148.4	123.6	129.4	134.6
-I	94.4	137.4	131.1	127.4

单取代基苯环的 ^{13}C 化学位移

6.4 烯丙基

- 在烯丙基中，中心碳核的屏蔽特别低 C^2 : δ= 212.6. 在烯丙基衍生物中也观察到类似的效应，其中心碳原子核的 δ 值介于 195 和 215ppm 之间，因此 两端 ^{13}C 核其屏蔽大于烯烃的碳原子核。屏蔽值受取代基的影响。当四个氢原子全部被 OCH_3 取代，化学位移之间的关系则相反。



6.5 >C=O 和 -OH 化合物

Carbonyl 基（酮基和醛基）和 -OH 基及其衍生物的 ^{13}C 化学位移位于 δ=160 – 220ppm. 在大多数情况下，这些都是季碳原子，一般信号强度特别低，这是因为这些季碳有长的 Spin – lattice 弛豫时间 T1. 这些功能团中，低的 ^{13}C 屏蔽主要是来自顺磁屏蔽项。

2.3.6.1 醛和酮

在常见官能团中，羰基的碳原子由于其共振峰出现在低场，因此很容易被识别。羰基碳原子，共振之所以在低场，是因为 ΔE 小， $|\sigma_{para}|$ 大，共振在低场，用中介效应也可以解释。下表中列出一些醛和酮的化学位移，在醛和酮类中羰基 ^{13}C 核的屏蔽最小，其范围从 δ=190-220ppm 。随着烷基取代基数目增加，屏蔽进一步降低（□ δ □□），二叔丁基酮 δ=218.0 ，□六氯丙酮， δ=175.5ppm ，这是两个相反的极端情况。

[illegible]	δ(C^1)	δ(C^2)	δ(C^3)	δ(C^4)
H_3C^2-C^1HO	200.5	31.2		
H_3C-CH_2-CHO	202.7	36.7	5.2	
$(CH_3)_2CH$-CHO	204.6	41.1	15.5	
$(CH_3)_3C$-CHO	205.6	42.4	23.4	
H_2C=CH-CHO	193.3	136.0	136.4	
C_6H_5-CHO	191.0			
$CH_3C^2OC^1H_3$	30.7	206.7		
$C^4H_3C^3H_2C^2$-OC^1H_3	27.5	206.3	35.2	7.0
$(CH_3)_2CHCOCH_3$	27.5	212.5	41.6	18.2
$(CH_3)_3CCOCH_3$	24.5	212.8	44.3	26.5
$(CH_3)_3CC^3OC^2(CH_3)_3$	28.6	45.6	218.0	
Ph-CO-Ph	195.2			
$Cl_3C^1C^2OCCl_3$	90.2	175.5		
H C¹=C²H-C³CH	128.0	137.1	197.5	25.7

[illegible] ^{13}C [illegible]

2.3.6.2 羧酸及其衍生物

- 在一元羧酸中，羧基 ^{13}C 的屏蔽大于在酮和醛类中羰基 ^{13}C 的屏蔽，其化学位移 δ=160-180ppm 。
- 在碱性溶液中，酸变为羧基离子，会引起羧基 ^{13}C 核屏蔽降低，同样也会引起位于 α 、β 和 γ 位置上碳核屏蔽降低，另一方面，酰胺 (amide) ，酰基卤化物，醚和酐在所有情况下，其屏蔽都大于母体酸。
- 若醋酸中 CH_3 基氢被甲基（CH_3）取代，则羧基 ^{13}C 信号出现在低场，即 δ 值较高 。

[illegible]	δ [illegible] C^1 [illegible]	δ [illegible] C^2 [illegible]	
$C^2H_3C^1OOH$	176.9	20.8	(pD 1.5)[a)]
CH_3COO	182.6	24.5	(pD 8)[a)]
$CH_3CON(CH_3)_2$	170.4	21.5	CH_3:35 and 38.0
CH_3COCl	170.4	33.6	
CH_3COOCH_3	171.3	20.6	OCH_3: 51.5
$CH_3COOCH=CH_2$	167.9	20.5	=CH: 141.5 $=CH_2$: 97.5
$(CH_3CO)_2O$	167.4	21.8	
CH_3COSH	194.5	32.6	

[illegible] ^{13}C [illegible]

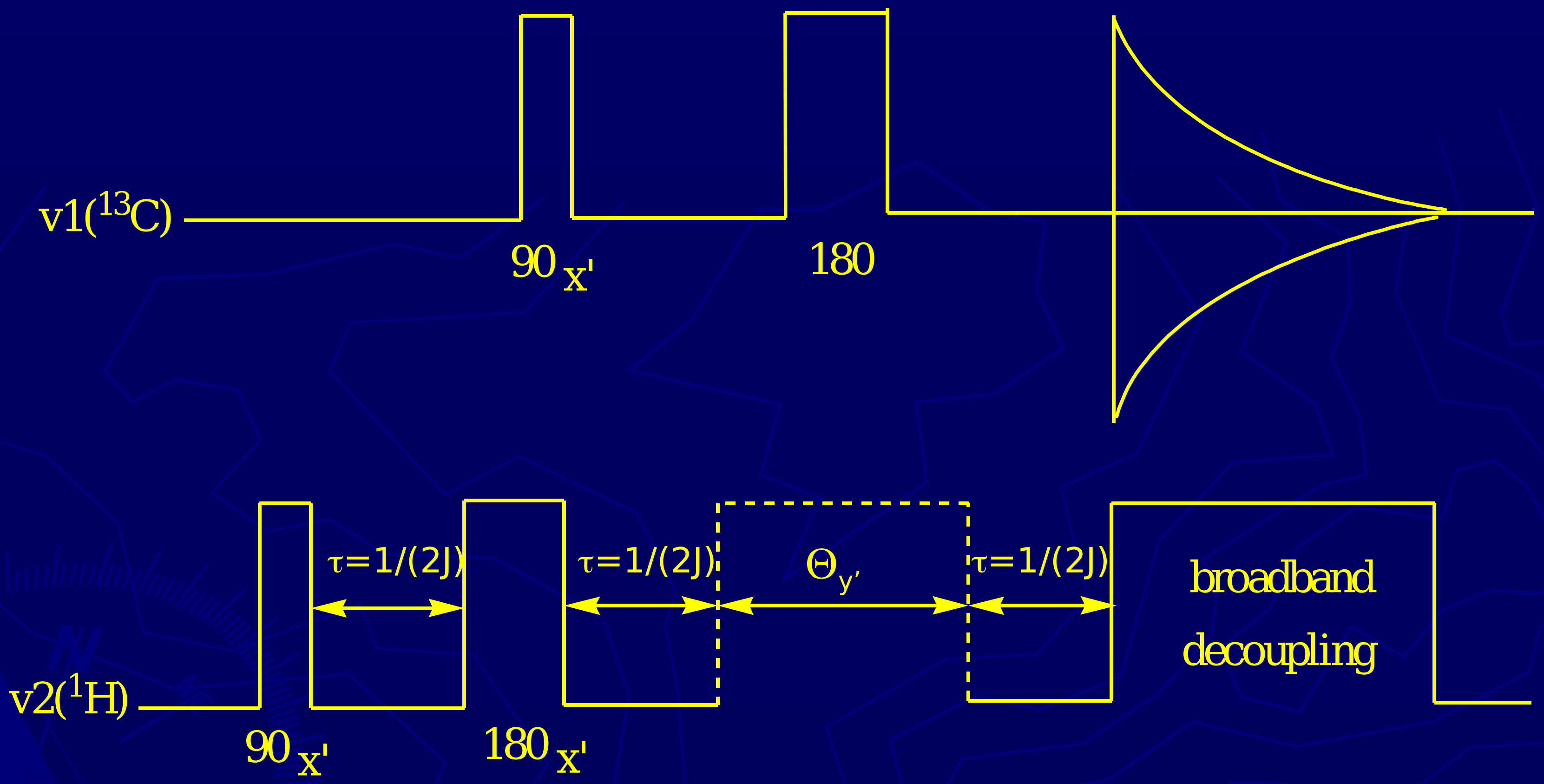
化合物	δ（C¹）	δ（C²）	δ（C³）
$H\text{-}C^2H_2C^1OOH$	175.7	20.3	
$C^3H_3\text{-}C^2H_2\text{-}C^1OOH$	179.8	27.6	9.0
$(CH_3)_2CH\text{-}COOH$	184.1	34.1	18.1
$(CH_3)_3C\text{-}COOH$	185.9	38.7	27.1
$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH(D_2O)$			
pD 0.45	171.2	41.5	
pD 12.05	182.7	46.0	
$HO\text{-}CH_2\text{-}COOH(D_2O)$	177.2	60.4	
$ClCH_2\text{-}COOH$	173.7	40.7	
$Cl_3C\text{-}COOH$	167.0	88.9	
$H_2C^3{=}C^2H\text{-}C^1OOH$	168.9	129.2	130.8
$C_6H_5\text{-}COOH$	168.0		

α 取代对羧酸中 ^{13}C 化学位移

第七章二维核磁共振谱概述

7.1 碳原子级数的确定

- 碳原子级数 (CH_3,CH_2,CH,C) 就是碳原子上连氢原子的数目，即碳谱线的多重性，测定的方法有:
- APT 法 (attached proton test) 又称丁调制法;
- INEPT 法 (insensitive nuclei enhanced by polasization transfer) 不灵敏核的极化转移增强;
- DEPT 法 (distortionless enhancement by polasization transfer) 不失真地极化转移增强。不失真指相位不失真。
- 目前 DEPT 法被普遍采用。



Pictorial depiction of the DEPT pulse sequence

CH, CH_2, CH_3 □□□□□□□θ□

- CH □ $I=[r(^{1}H)/r(^{13}C)]\sin\theta$

- CH2 □ $I=[r(^{1}H)/r(^{13}C)]\sin\theta$

- CH3 □ $I=[3r(^{1}H)/4r(^{13}C)](\sin\theta+\sin3\theta)$

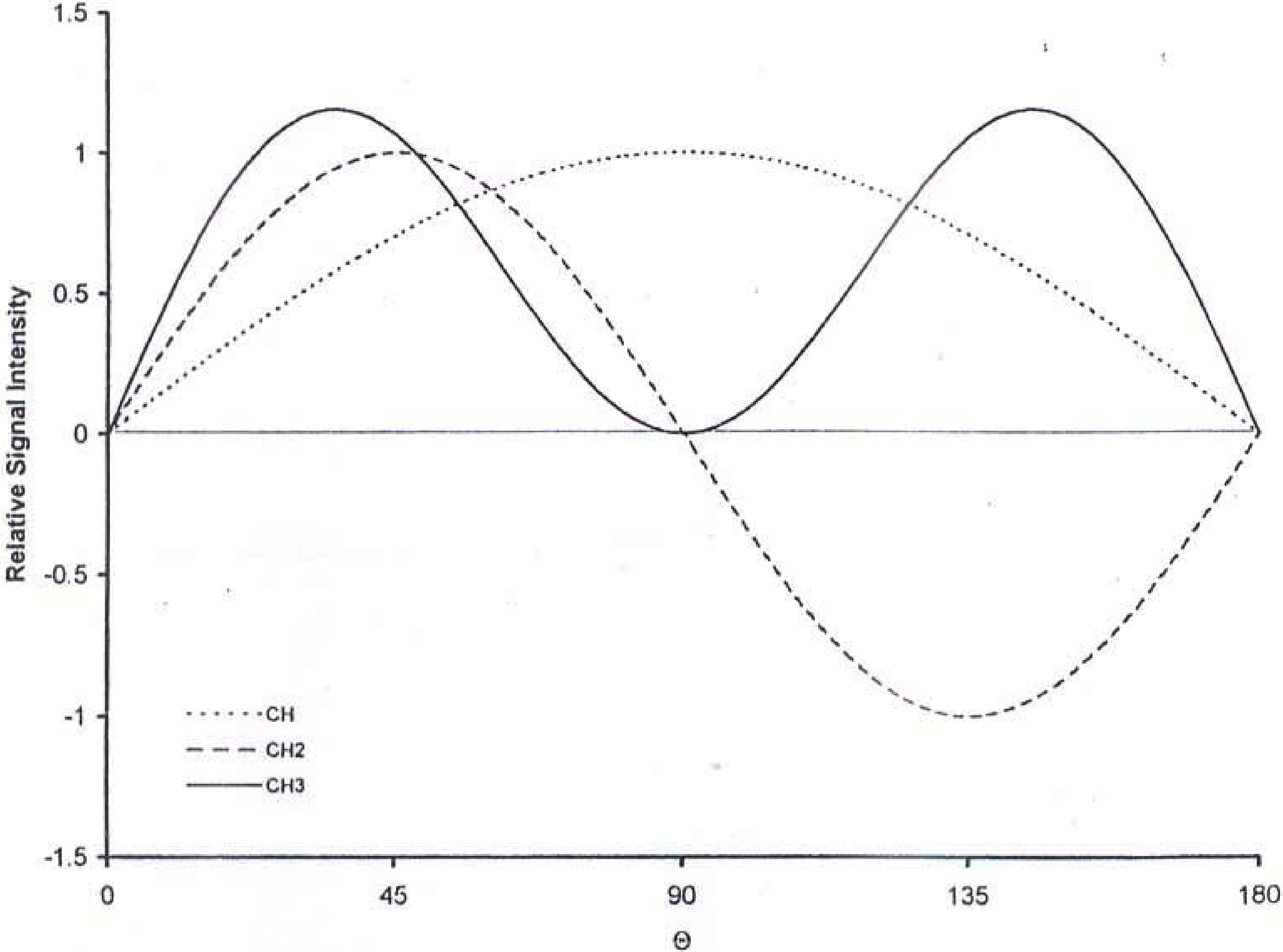


Figure 12.16. DEPT signal intensity as a function of signal multiplicity and the tip angle of variable pulse Θ.

- $\theta=90°$，CH_2，CH_3 曲线通过 0，CH 曲线达到最大，因此θ 2＝90° □□□□□ CH □谱□
- $\theta=135°$ □ CH_2 谱□□下□ CH_3 □ CH □□□上□
- $\theta=45°$，季碳不出峰， CH，CH_2，CH_3 谱线朝上。

用 DEPT 方法区分季碳， CH，CH_2 和 CH_3，只需做三个实验，$\theta=45°$，90°，135°。其实只需做二个实验，$\theta=90°$ 和 135°，□同□ CH □ CH_2 □ CH_3 □

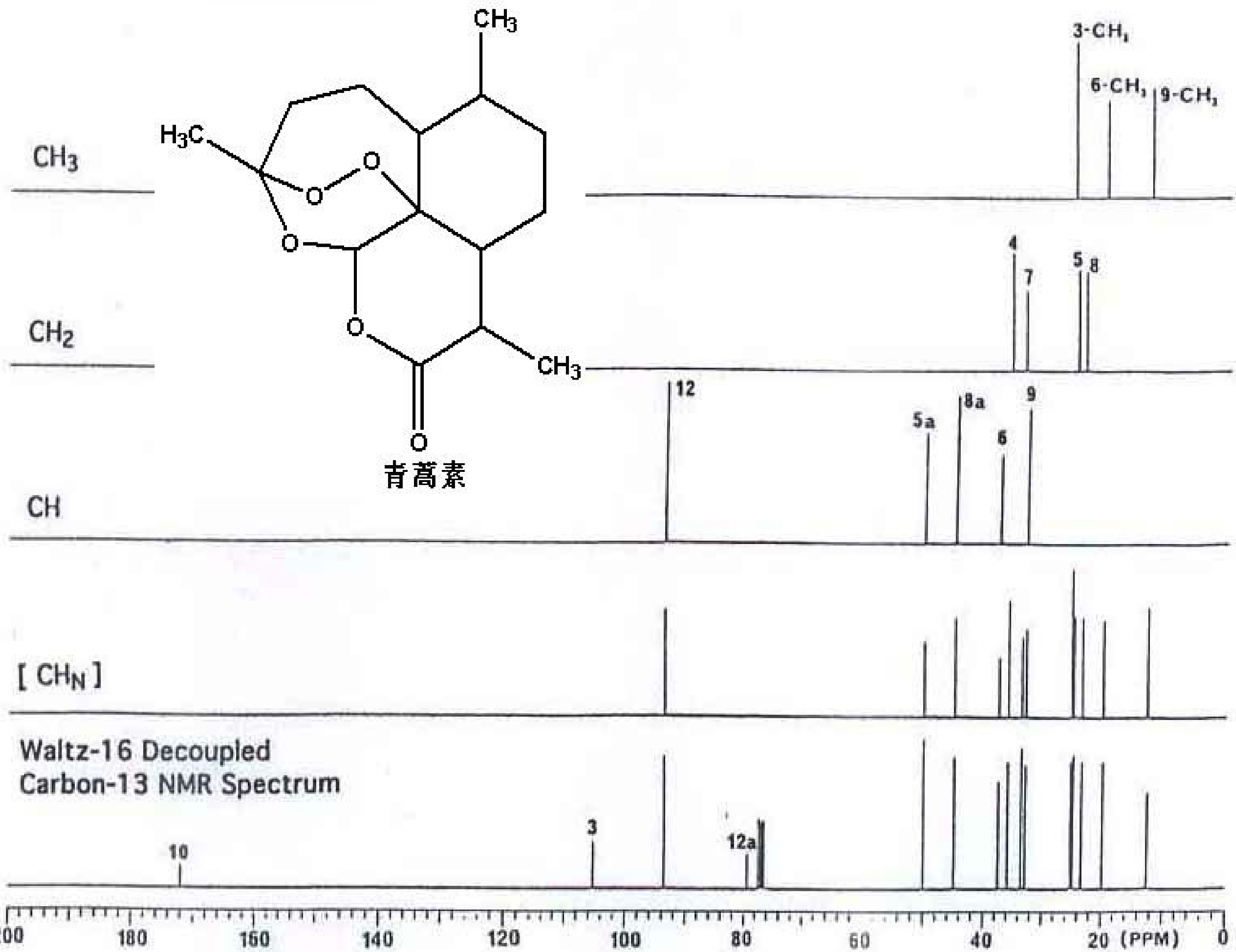


Figure 12.17. Edited DEPT ^{13}C spectrum of artemisinin. (Contributed by David Lankin and Geoffrey Cordell).

7.2 二维 NMR 基本原理

- 1971 年比利时科学家 J.J.Jeener 首次提出二维谱的思路。
- 1974 年 -1975 年，R.R.Ernst 对二维核磁共振波谱从理论到实验进行了仔细的研究。
- 1976 年， R.R.Ernst 用密度算符对 2DNMR 原理进行了理论阐述。
- 1976 年以后，2DNMR 技术得到了非常迅速的发展。
- 1979 年，2DNMR 技术应用与蛋白质的研究，2D NMR 技术已经成为研究复杂有机化合物和生物大分子不可缺少的工具。

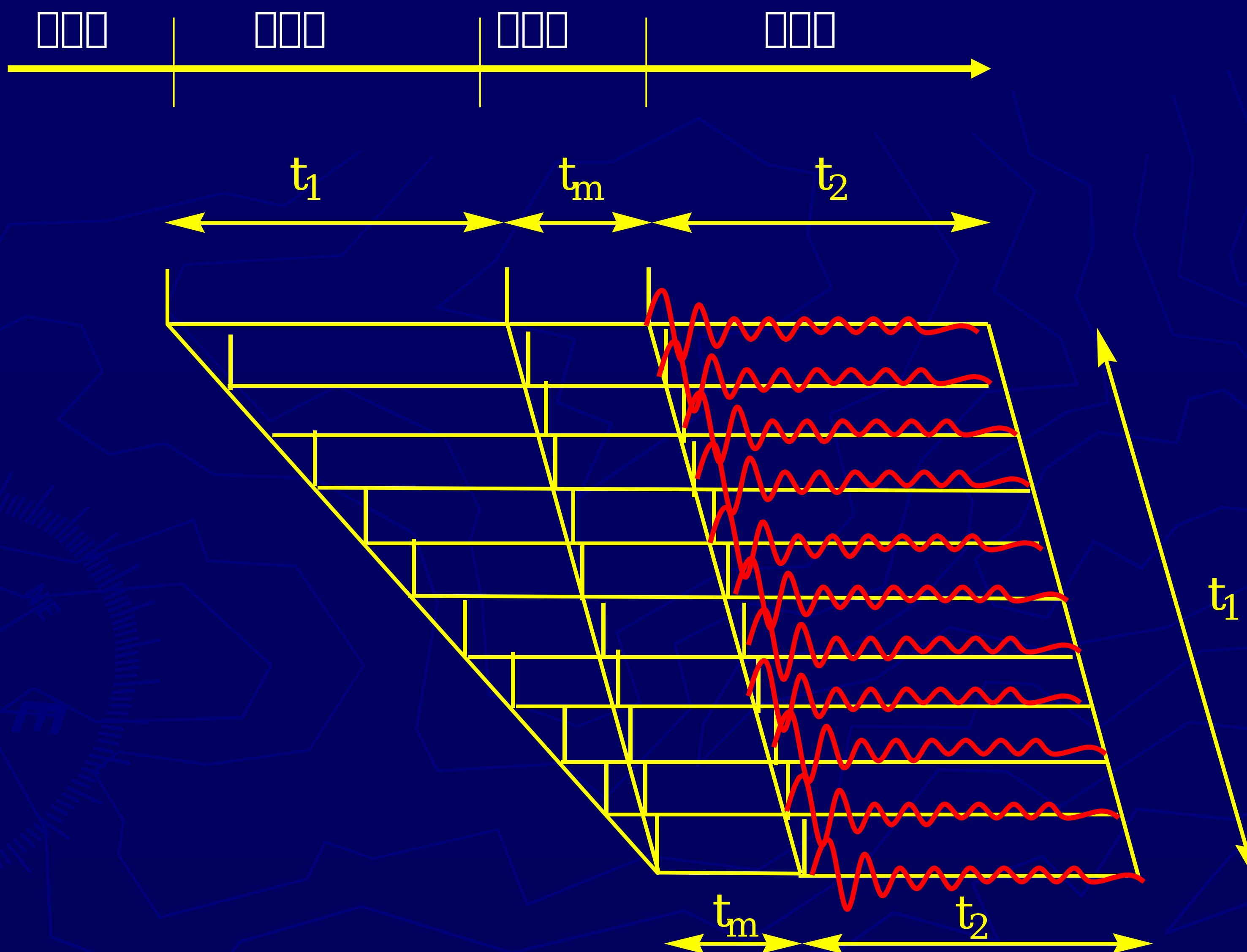
► 二维 NMR所包含的信息往往从常规一维 NMR实验汇总不能得到，如2D NMR可以检测多量子跃迁（零、双、叁等），这在任何一维 NMR实验中是无法实现的。

► 2DNMR引进第二个频率域，大大增加了 NMR谱所包含的信息量。

7.3 2DNMR 实验的基本组成部分

所有的 2DNMR 实验在时间区域上都可分为四个时期，即准备期、演化期、混合期（也可以没有）和检测期。

- 一维： $s(t_1) \xrightarrow{FT} s(F_1)$
- 二维： $s(t_1,t_2) \xrightarrow{FT} s(F_1,F_2)$



t_1
t_m
t_2
t_1
t_m
t_2

- 准备期：主要任务使核处于热平衡状态或者在一次采样之后使自旋恢复到平衡状态。
- 演化期：准备期建立起来的平衡态破坏之后核自旋在旋转坐标 XY 平面发生进动□进动的过程一般称为演化。t_1 □□化□□
- 混合期：在演化期完成之后，可以选择测定已演化的磁化矢量，混合期有可能不存在，它不是必不可少的。
- 检测期（t_2）：在检测期内以通常方式检出 FID 信息。
- 与 t_2 轴对应的υ_2 是通常的频率轴，与 t1 轴对应的υ_1 是什么，则决定于在演化期是何种过程。

7.4 2DNMR谱的类型

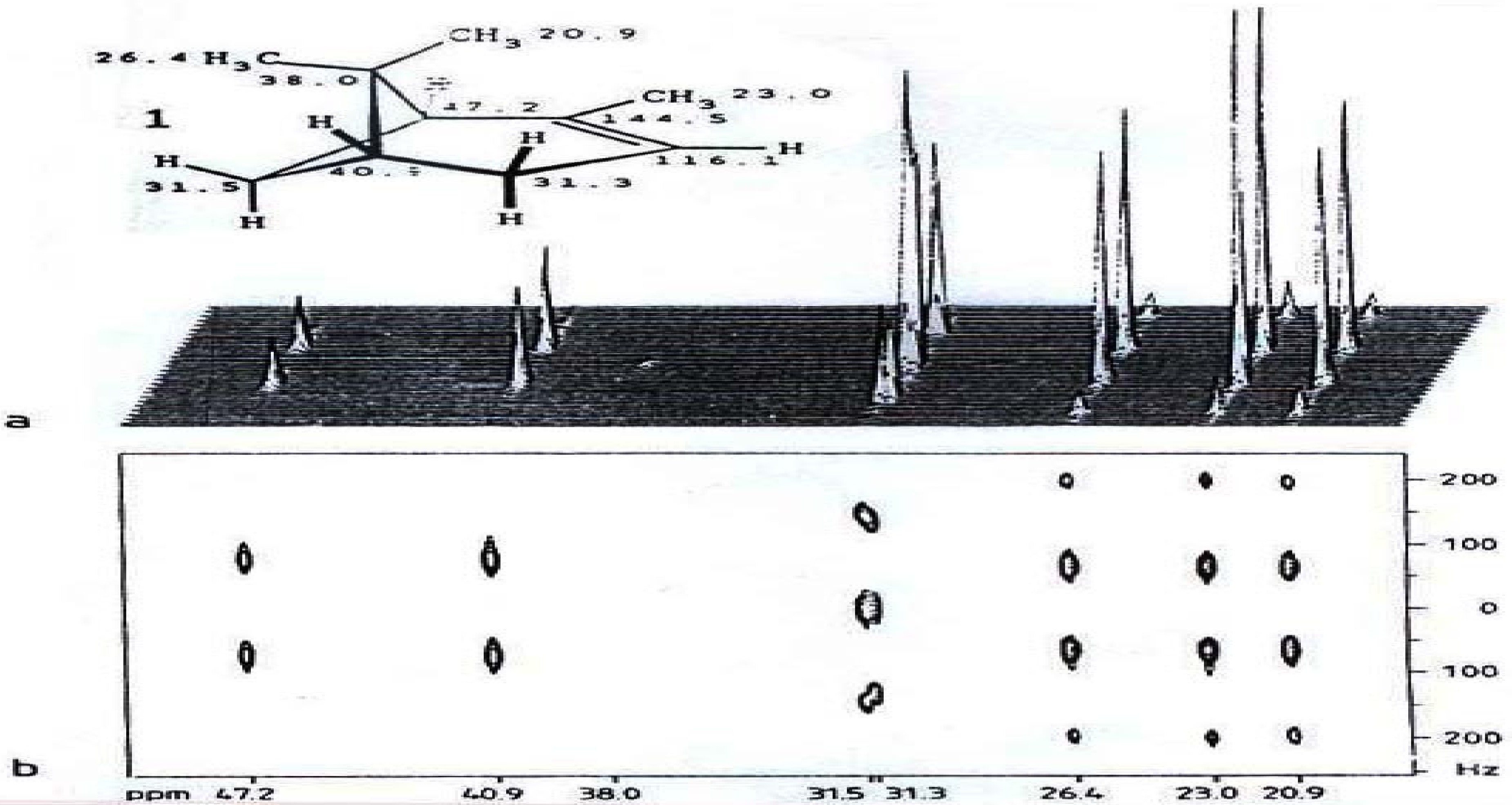
二维谱类型

1. J分解谱：亦称J谱，它把化学位移和自旋偶合作用分辨开来。

2. 化学位移相关谱（Chemical shift correlation spectroscopy）：2DNMR的核心，它表明共振信号的相关性。包括同核、异核、NOE谱和化学交换谱等。

3. 多量子谱（multiple quantum spectroscopy）：Δm>1的跃迁为多量子跃迁，可以通过脉冲序列检测出。

7.5 2DNMR



26.4 H3C
CH3 20.9
38.0
47.2
CH3 23.0
144.5
1
H
H
H
116.1
40.9
31.5
31.3
a
b
200
100
0
100
200
Hz
ppm 47.2
40.9
38.0
31.5 31.3
26.4
23.0
20.9

7.6 ^{1}H-H COSY 谱（同核化学位移相关谱）

谱图特征是对角线上的峰对应一维 ^{1}H 谱，对角线外的交叉峰在 F_1 和 F_2 域的 δ 值对应相偶合核的化学位移，提供通过三键偶合的 ^{1}H-H 相关信息。每个交叉峰做平行于 F_1 和 F_2 轴的纵线和水平线，得到两个相互偶合核的化学位移。通过交叉峰可以建立各相互偶合 ^{1}H 的关联。 COSY 谱通常有绝对值型和相敏型两种。

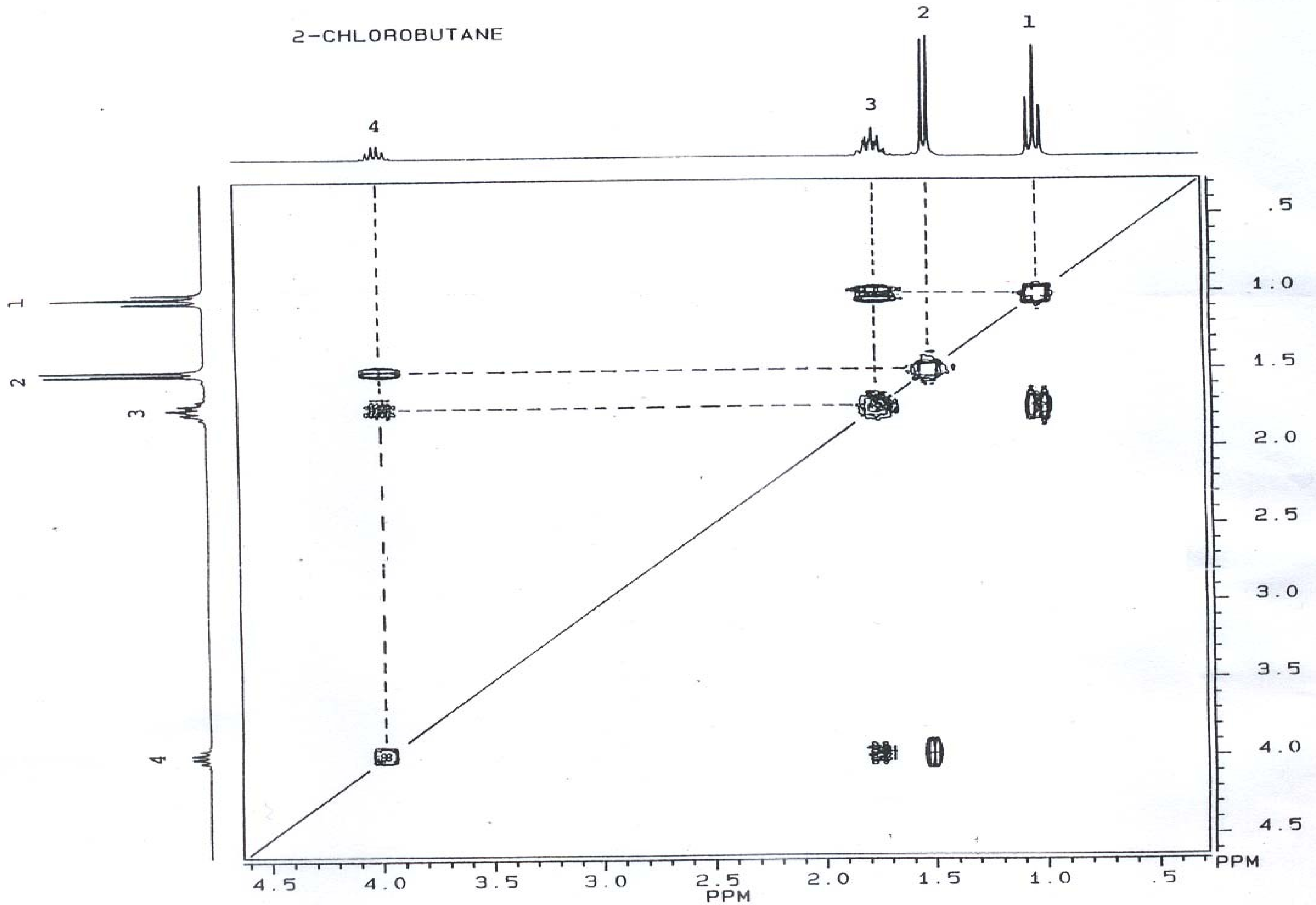


Figure 13.9. Figure 13.8, including signal labels and dashed lines to show correlations.

7.7 HMQC(heteronuclear multiple quantum correlation)

HMQC 是 ^{1}H 检测的直接的异核化学位移相关谱。 F_2 维代表 ^{1}H 的化学位移， F_1 维代表 ^{13}C 的化学位移，所给出的信息与直接检测的 CH-COSY 谱基本相同。在实验时可采用 ^{13}C 去偶和不去偶两种方式。采用 ^{13}C 去偶时， ^{13}C ， ^{1}H 的交叉峰只出一个。无 ^{13}C 去偶时， ^{13}C ， ^{1}H 的交叉峰出两个，即受 ^{13}C 的偶合作用，与其相连的 ^{1}H 在 F_1 维（ ^{13}C 方向）分裂成两个峰，两峰的距离即是 ^{13}C ， ^{1}H 偶合常数。

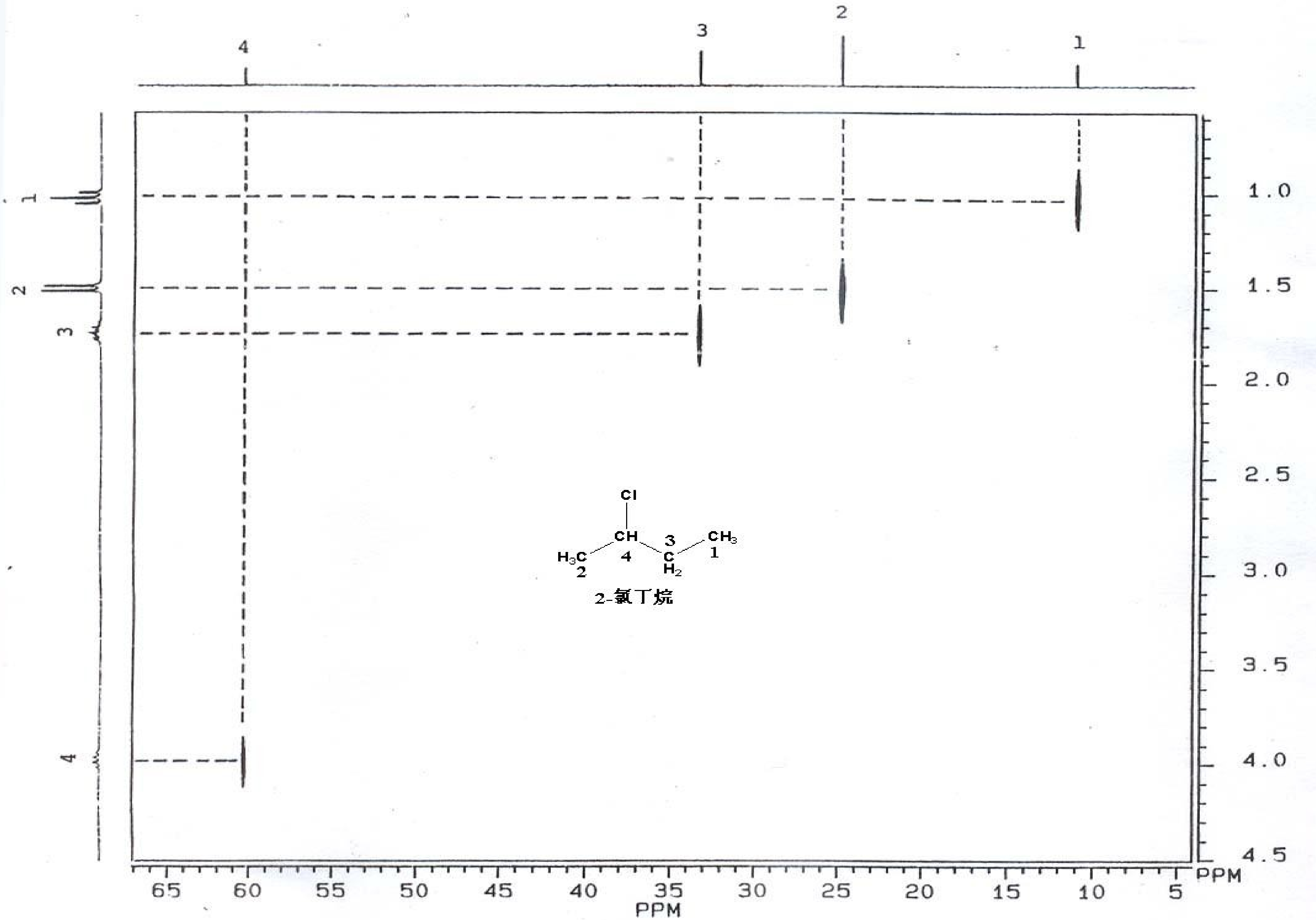


Figure 13.6. Figure 13.5 including signal labels and dashed lines to show correlations.

7.8 HMBC

HMBC □□ ^{1}H 检测的远程的异核化学位移相关谱。给出的信息与 COLOC 谱基本相同。但由于灵敏度的增强，使获取的可能性和谱峰的可靠性大大增加，现已基本取代直接检测的远程异核相关谱，成为结构解析的常用有效手段。 HMBC 实验可以不用 ^{13}C 去偶的方式，因为远程 ^{13}C、^{1}H 之间的偶合常数较小，在数字分辨率较低的情况下（二维谱的数字分辨率均大大低于一维谱）几乎显示不出裂分的效应。同时可以区别直接偶合的 ^{13}C、^{1}H 相关峰。它们在 HMBC 谱中□ ^{13}C 的偶合而产生裂分。

7.9 NOESY

NOESY 谱：NOESY 谱给出的是 ^1H ，^1H 相关关系，但这种关系不是通过化学键来实现的，而是通过空间距离的远近来实现的，即两个氢原子在距离小于 5A 时，即可产生 NOE 相关峰。NOE 相关峰可以揭示 ^1H 之间的空间关系，故是分子构象研究的主要实验数据，目前多应用于多肽及蛋白质的构象研究中。在多糖的研究中， NOE 可帮助确定接点和糖的构型，亦可做为构象研究的依据。

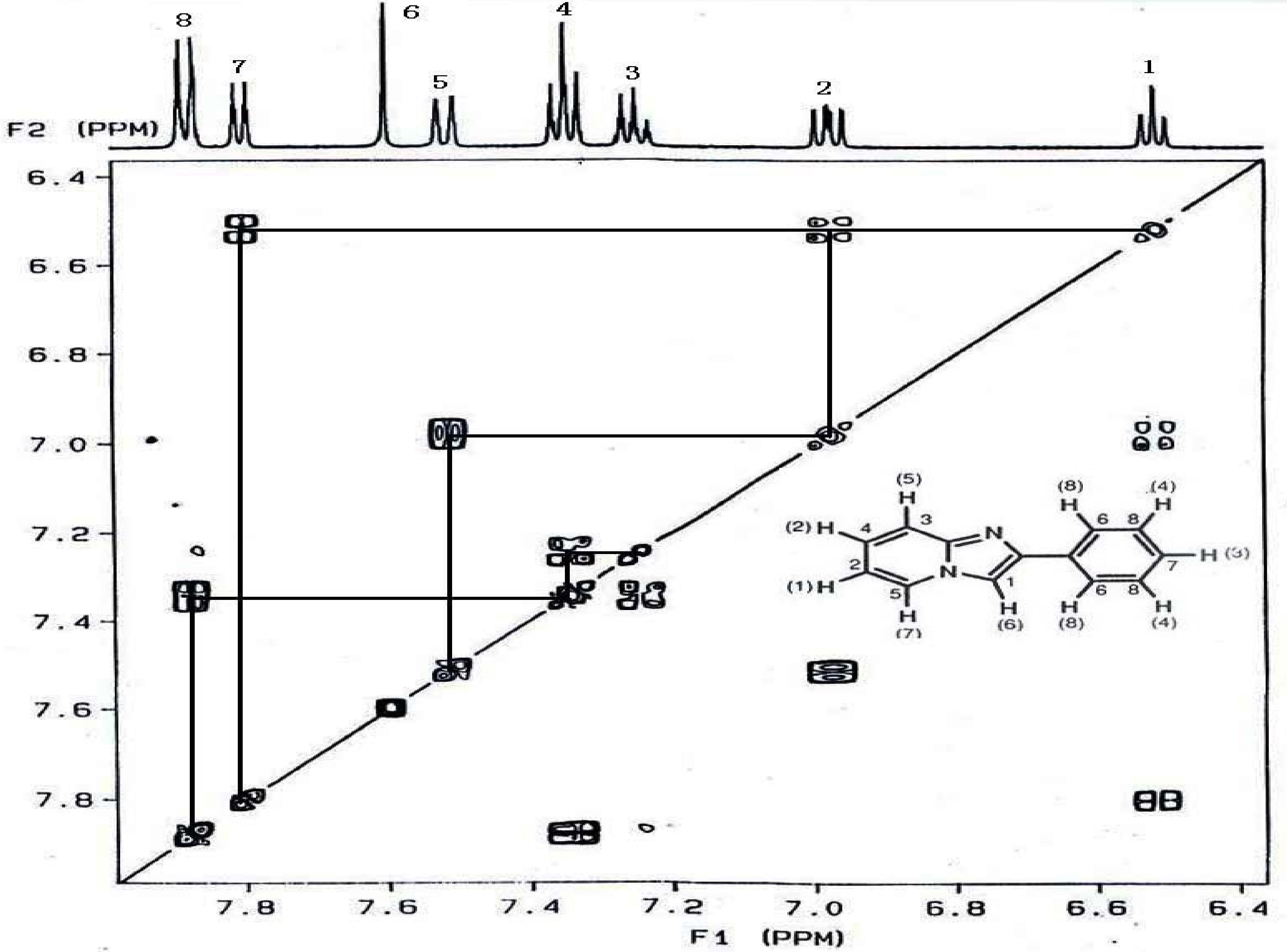


Figure 13.10. The 2D hydrogen COSY spectrum of compound 12-1. (Contributed by David Lankin.)

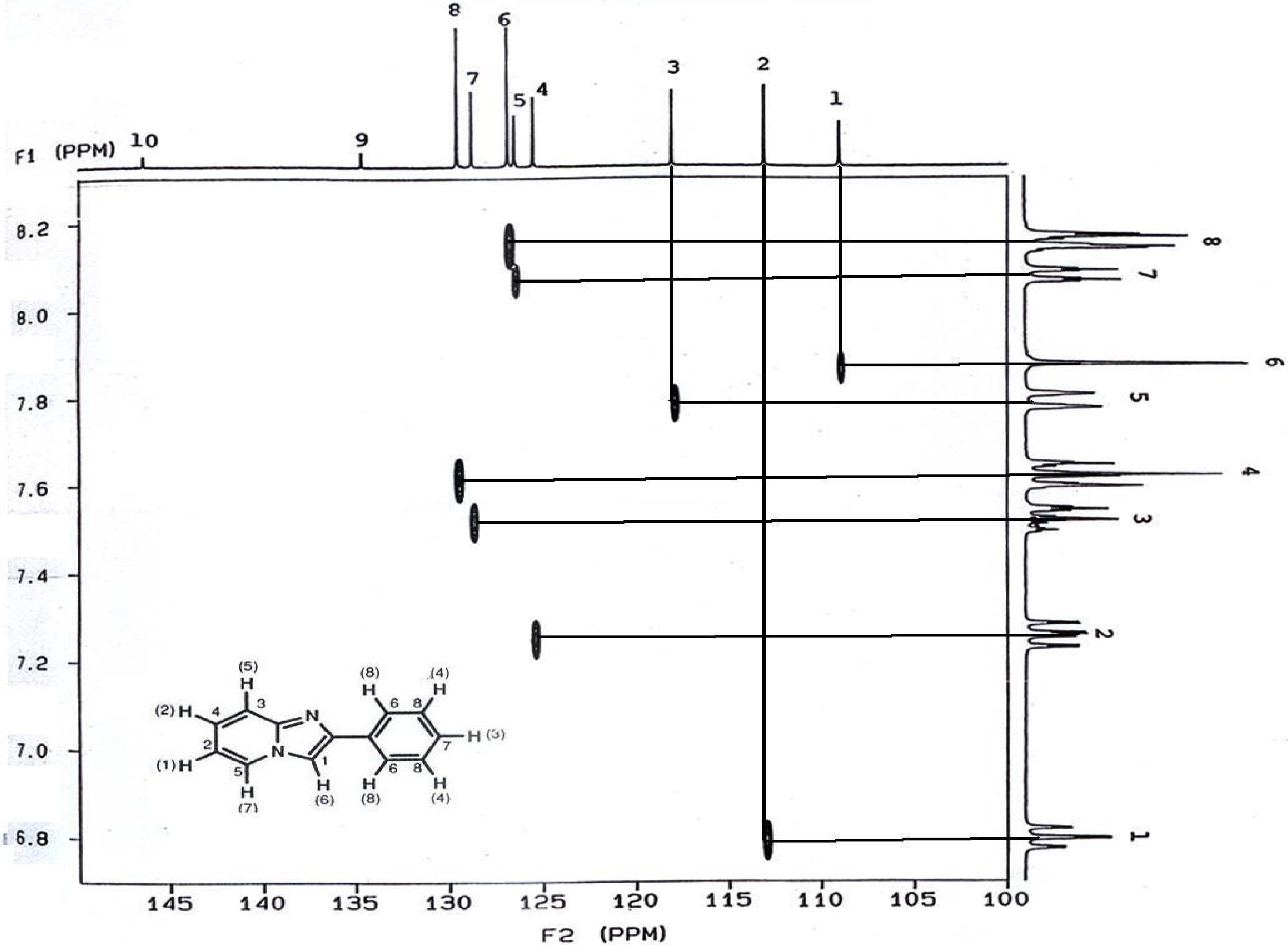


Figure 13.7. The 2D C,H-HSC spectrum of compound **12-1**. (Contributed by David Lankin.)

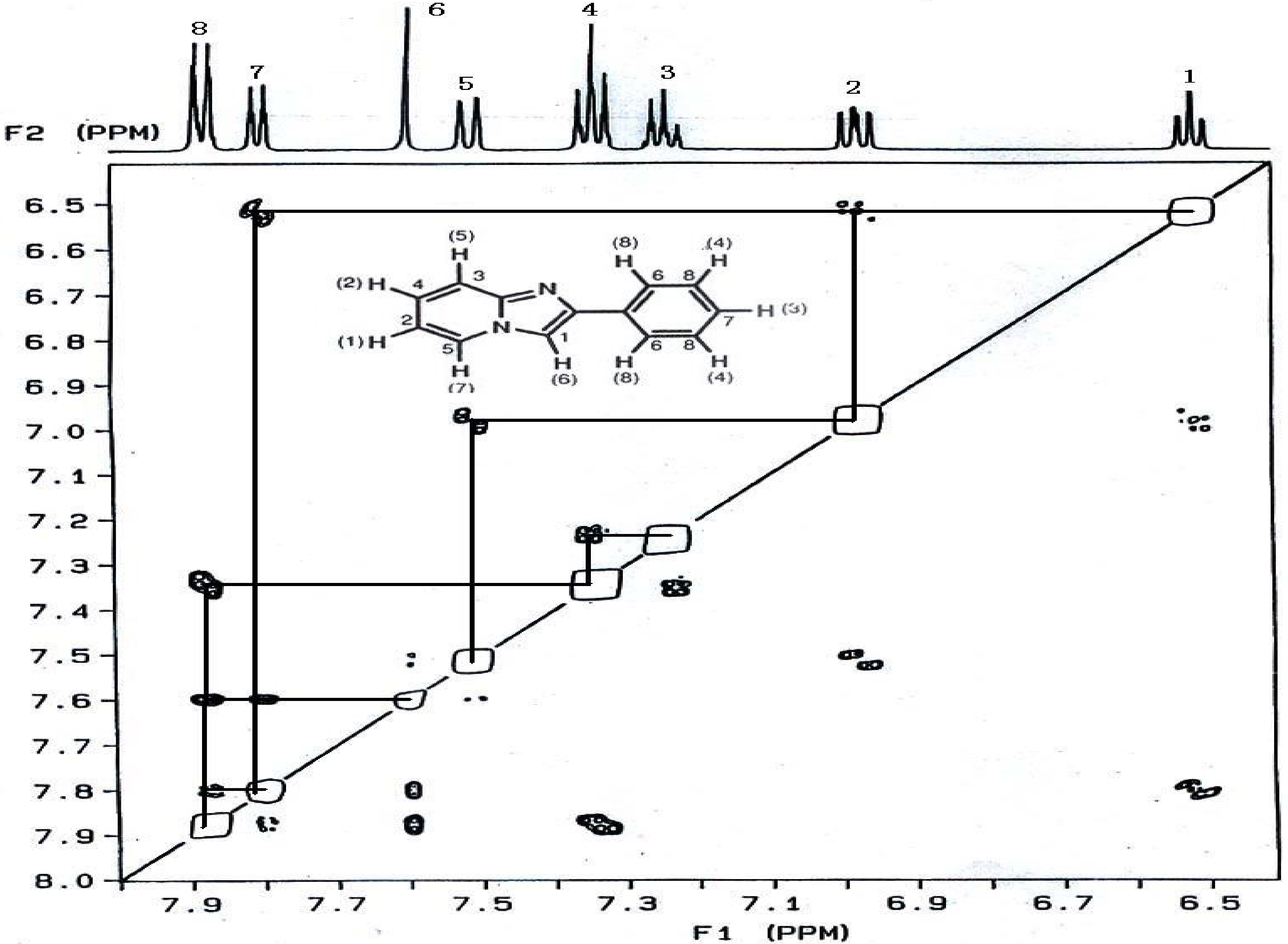
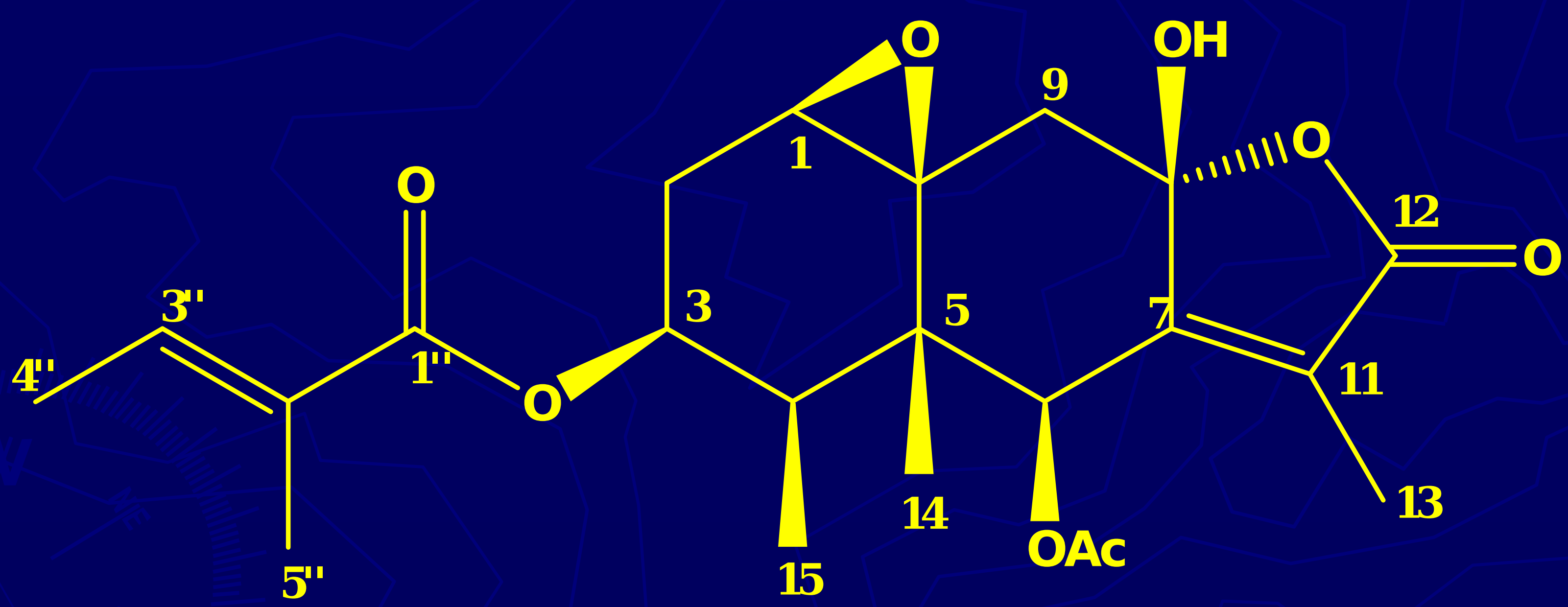
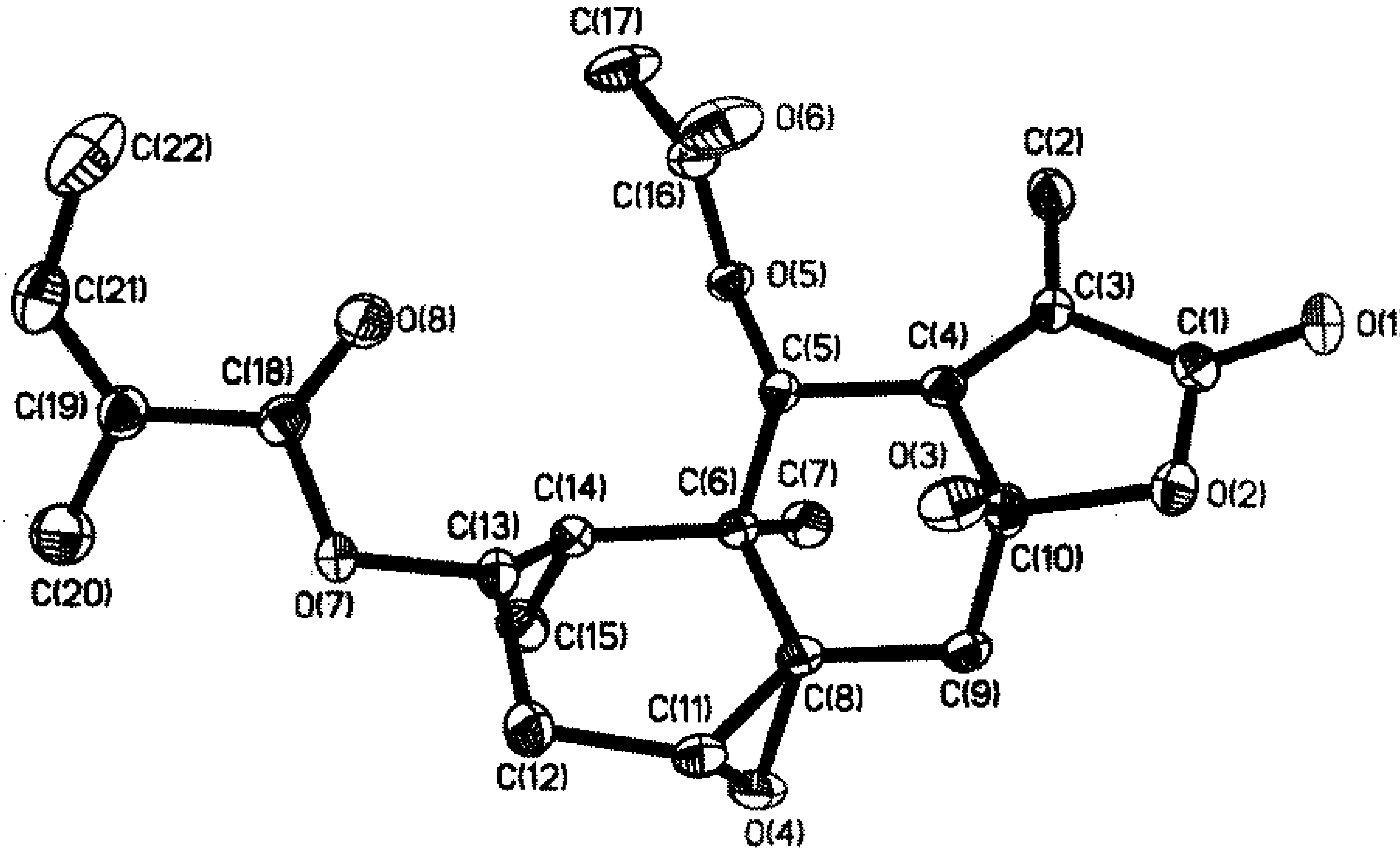


Figure 13.14. The 2D NOESY spectrum of compound 12-1. (Contributed by David Lankin.)



O
OH
9
O
1
12
O
O
3''
3
5
7
4''
1''
O
11
13
14
OAc
5''
15



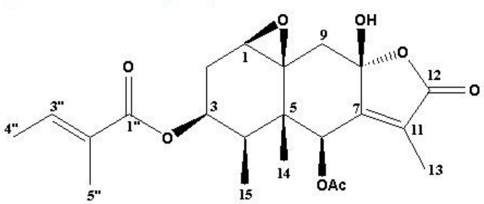
CCDC 234167

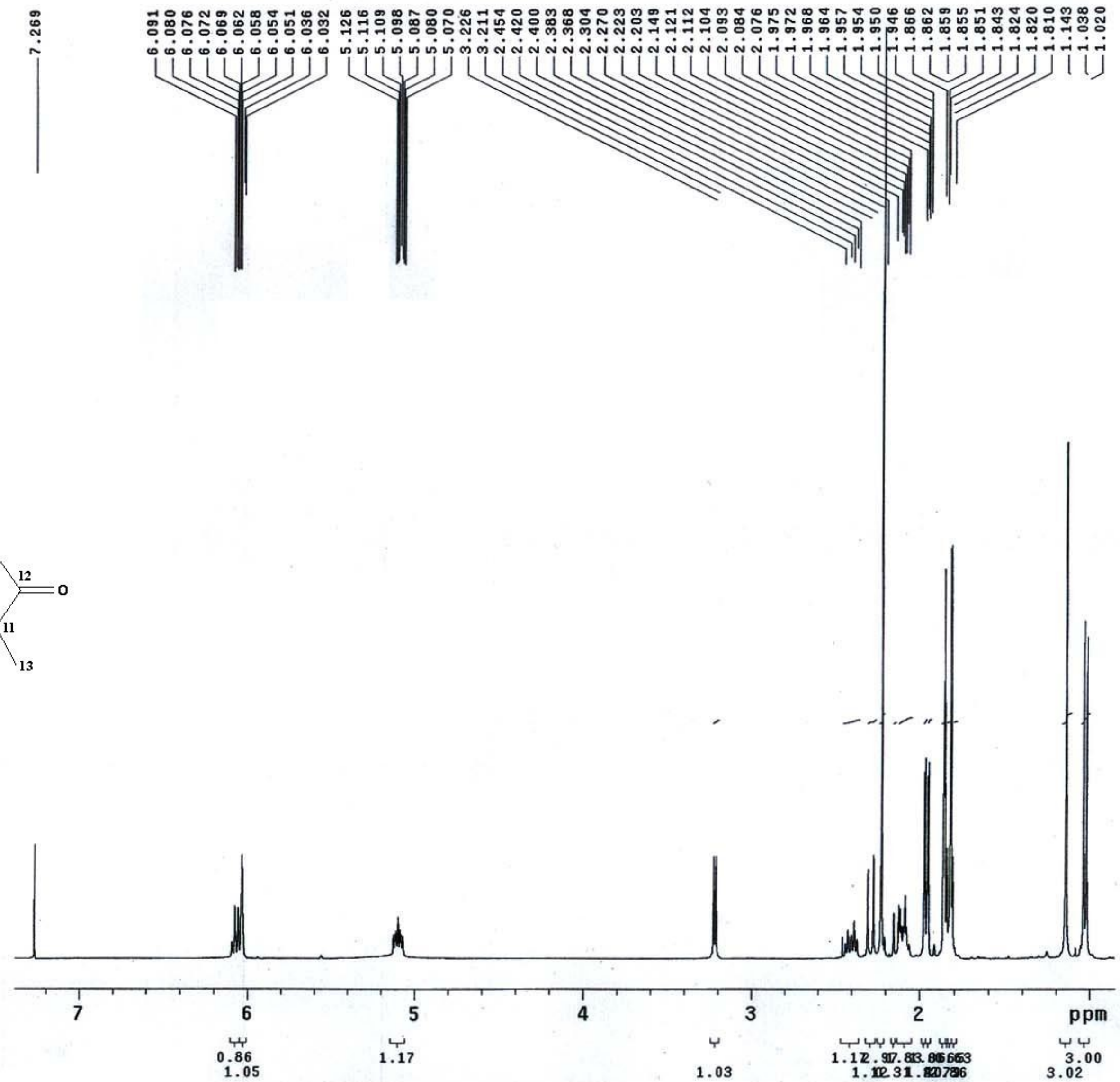
Molecular structure of title compound at 30% ellipsoid probability.

STANDARD 1H OBSERVE

exp6 s2pul

SAMPLE		SPECIAL	
date	Aug 26 2003	temp	not used
solvent	CDCl3	gain	not used
file	/export/home/~	spin	20
Wang/vnmrsys/data/~		hst	0.008
	TWL-6-H1.fid	pw90	12.000
ACQUISITION		alfa	6.600
sw	6402.6	FLAGS	
at	3.744	il	n
np	47942	in	n
fb	4000	dp	y
bs	16	hs	nn
d1	1.000	PROCESSING	
nt	32	fn	not used
ct	32	DISPLAY	
TRANSMITTER		sp	339.4
tn	H1	wp	2616.4
sfrq	400.160	rfl	787.8
tof	399.9	rfp	0
tpwr	62	rp	-172.5
pw	6.000	lp	-5.8
DECOUPLER		PLOT	
dn	C13	wc	180
dof	0	sc	0
dm	nnn	vs	150
dmm	c	th	3
dpwr	44	nm	cdc ph
dmf	17094		

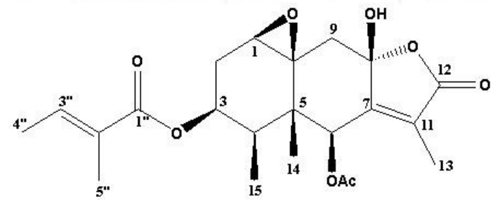


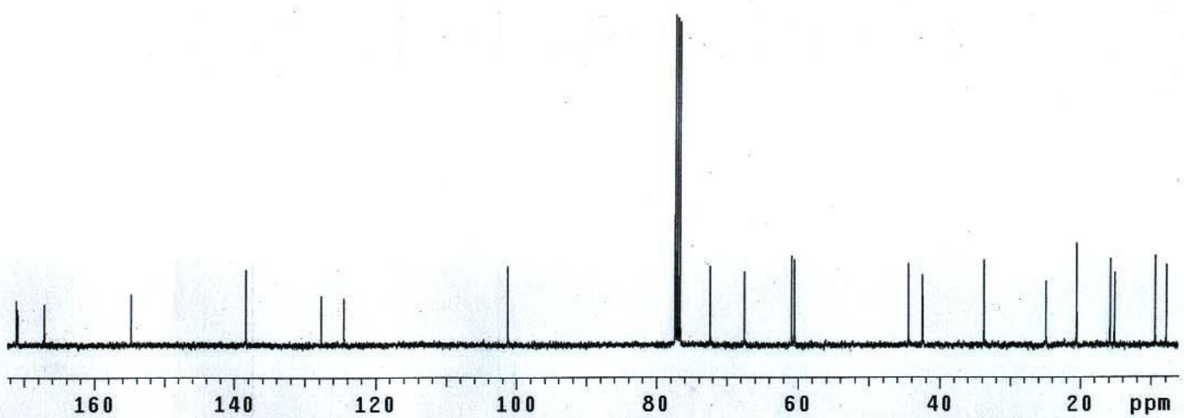


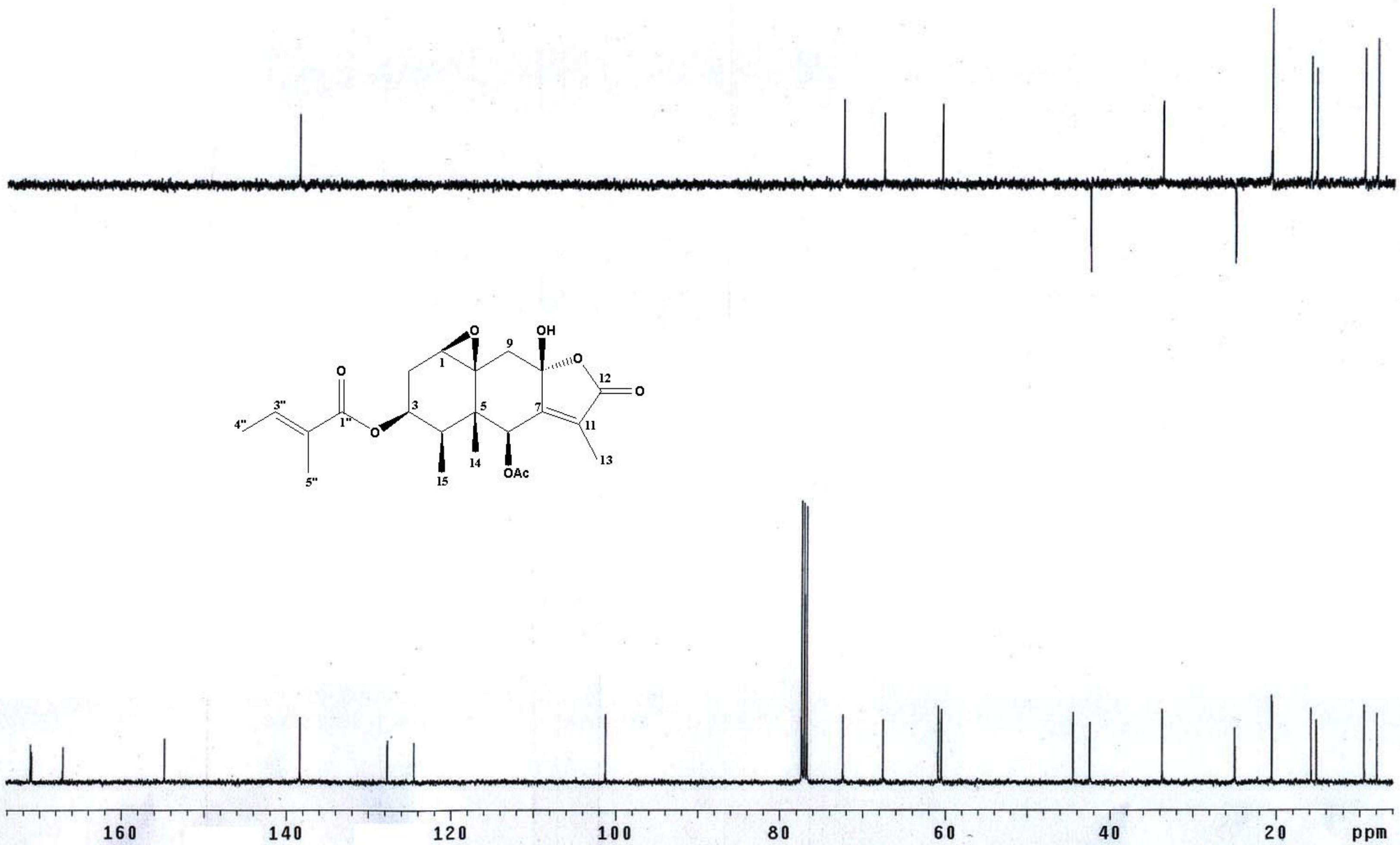
13C OBSERVE

```
exp6  s2pul

      SAMPLE                SPECIAL
date   Aug 26 2003  temp      not used
solvent      CDCl3  gain      not used
file /export/home/~ spin            20
Wang/vnmrsys/data/~ hst          0.008
   TWL-6-C13.fid    pw90         8.500
   ACQUISITION      alfa        20.000
sw         25157.2         FLAGS
at           1.199  il               n
np           60346  in               n
fb           14000  dp               y
bs              64  hs              nn
d1           2.000        PROCESSING
nt             864  lb            1.00
ct             704  fn        not used
   TRANSMITTER            DISPLAY
tn             C13  sp           615.2
sfrq       100.631  wp         16727.2
tof         1546.7  rfl         9280.7
tpwr            59  rfp         7747.7
pw           4.250  rp          -139.4
   DECOUPLER        lp          -272.2
dn              H1          PLOT
dof              0  wc             180
dm             yyy  sc               0
dmm              w  vs              50
dpwr            44  th               4
dmf           9662  nm  no  ph
```






OH
9
1
12
O
3"
4"
1"
3
5
7
11
5"
15
14
OAc
13
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

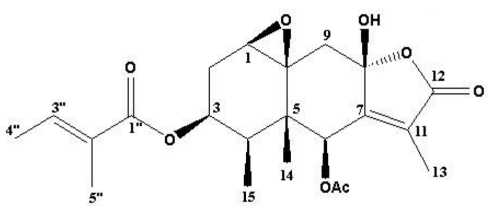
STANDARD 1H OBSERVE

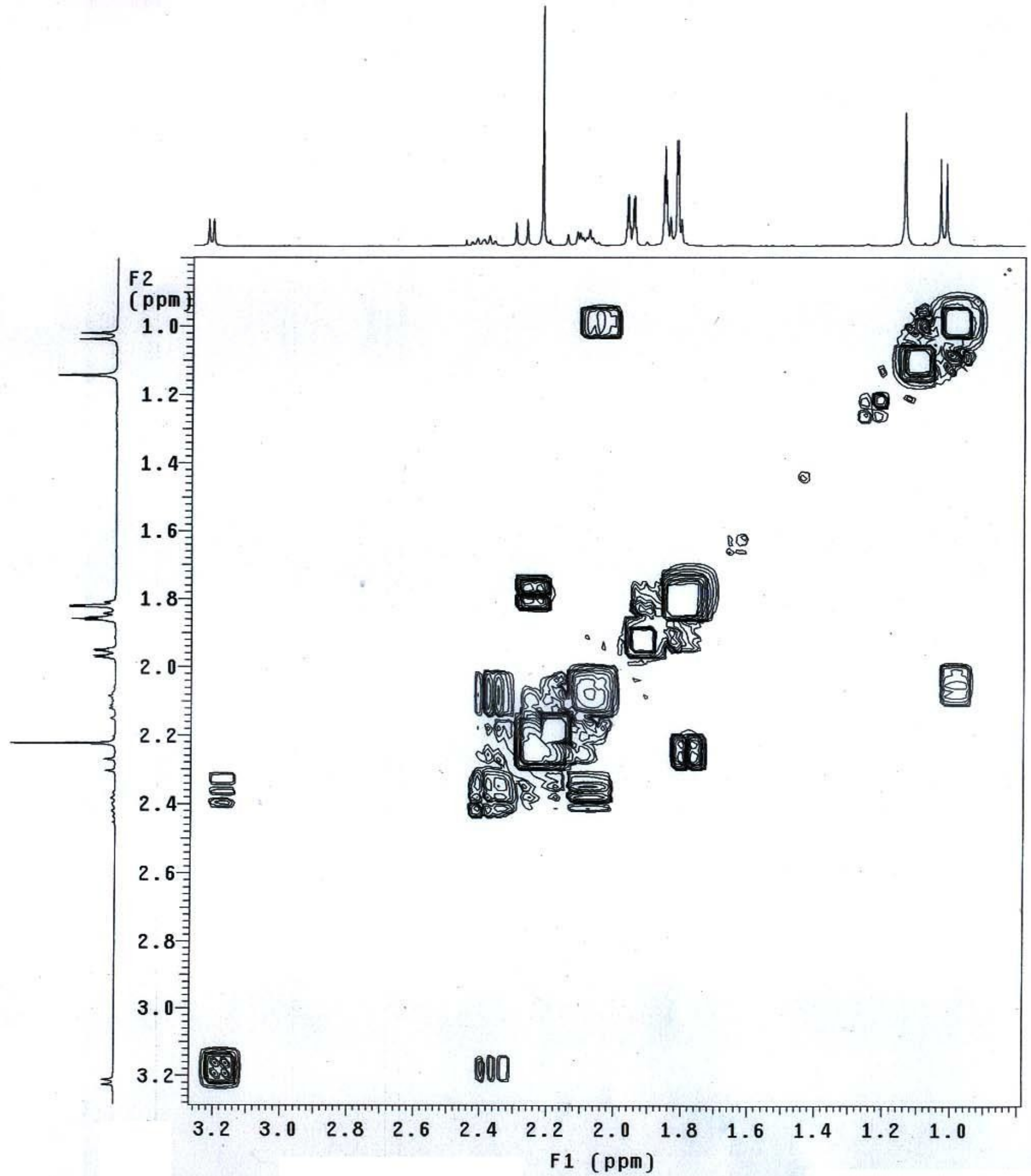
Archive directory: /export/home/Wang/vnmrsys/data
Sample directory:

Pulse Sequence: gCOSY

Solvent: CDCl3
Ambient temperature
File: TWL-6-COSY
INOVA-400 "NMR400"

Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.160 sec
Width 6402.6 Hz
2D Width 6402.6 Hz
6 repetitions
512 increments
OBSERVE H1, 400.1577340 MHz
DATA PROCESSING
Sq. sine bell 0.080 sec
F1 DATA PROCESSING
Sq. sine bell 0.020 sec
FT size 2048 x 2048
Total time 1 hr, 2 min, 24 sec



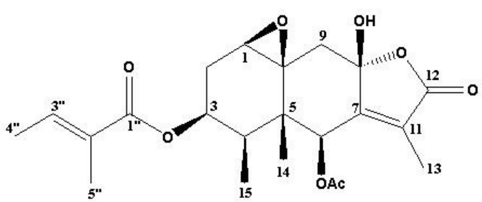


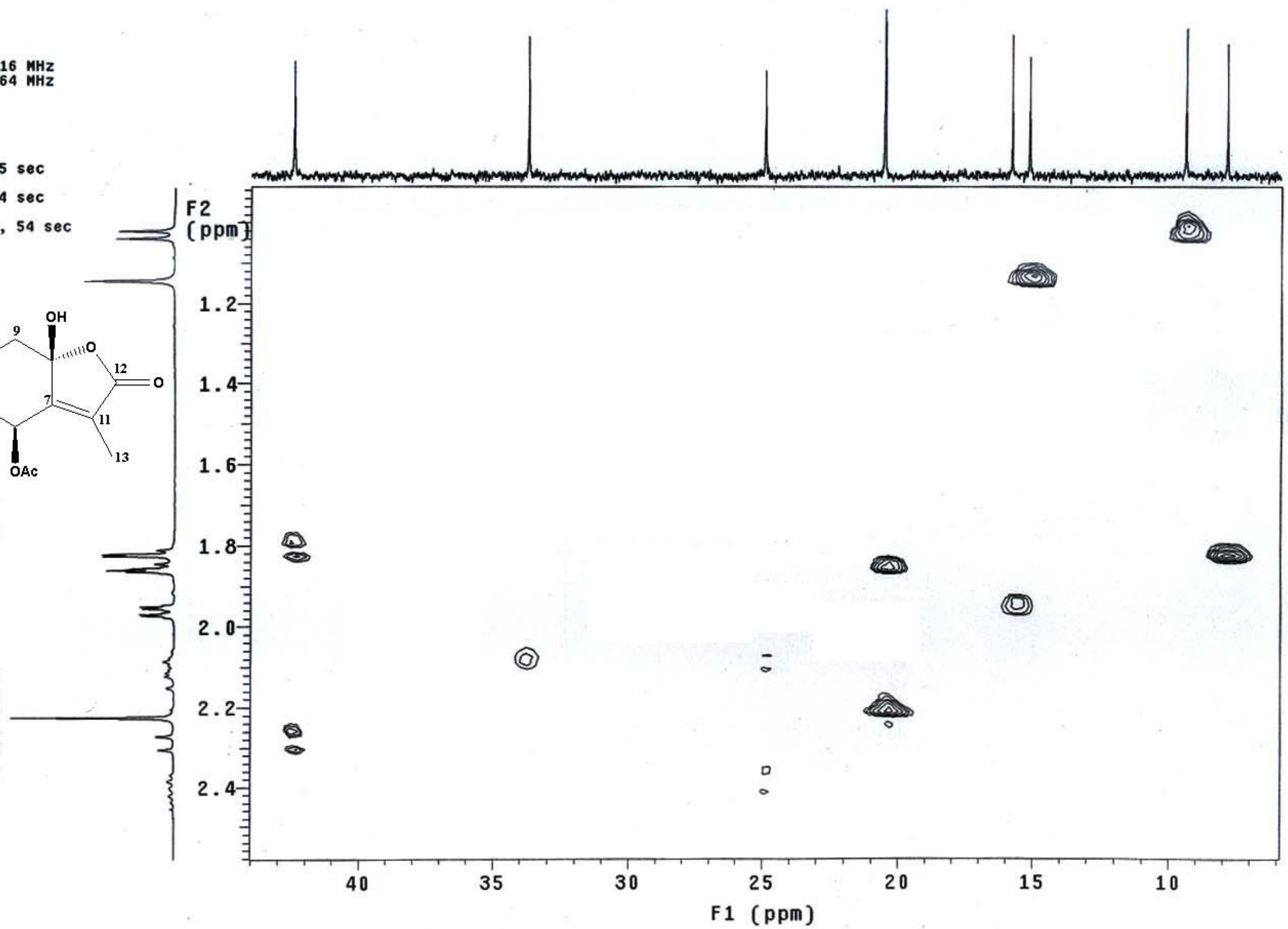
STANDARD 1H OBSERVE

Archive directory: /export/home/Wang/vnmrsys/data
Sample directory:

Pulse Sequence: HMQC
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
File: TWL-6-HMQC
INOVA-400 "NMR400"

Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.162 sec
Width 3160.6 Hz
2D Width 25157.2 Hz
16 repetitions
2 x 768 increments
OBSERVE H1, 400.1577216 MHz
DECOUPLE C13, 100.6307864 MHz
Power 44 dB
on during acquisition
off during delay
GARP-1 modulated
DATA PROCESSING
Gauss apodization 0.075 sec
F1 DATA PROCESSING
Gauss apodization 0.014 sec
FT size 1024 x 2048
Total time 8 hr, 15 min, 54 sec





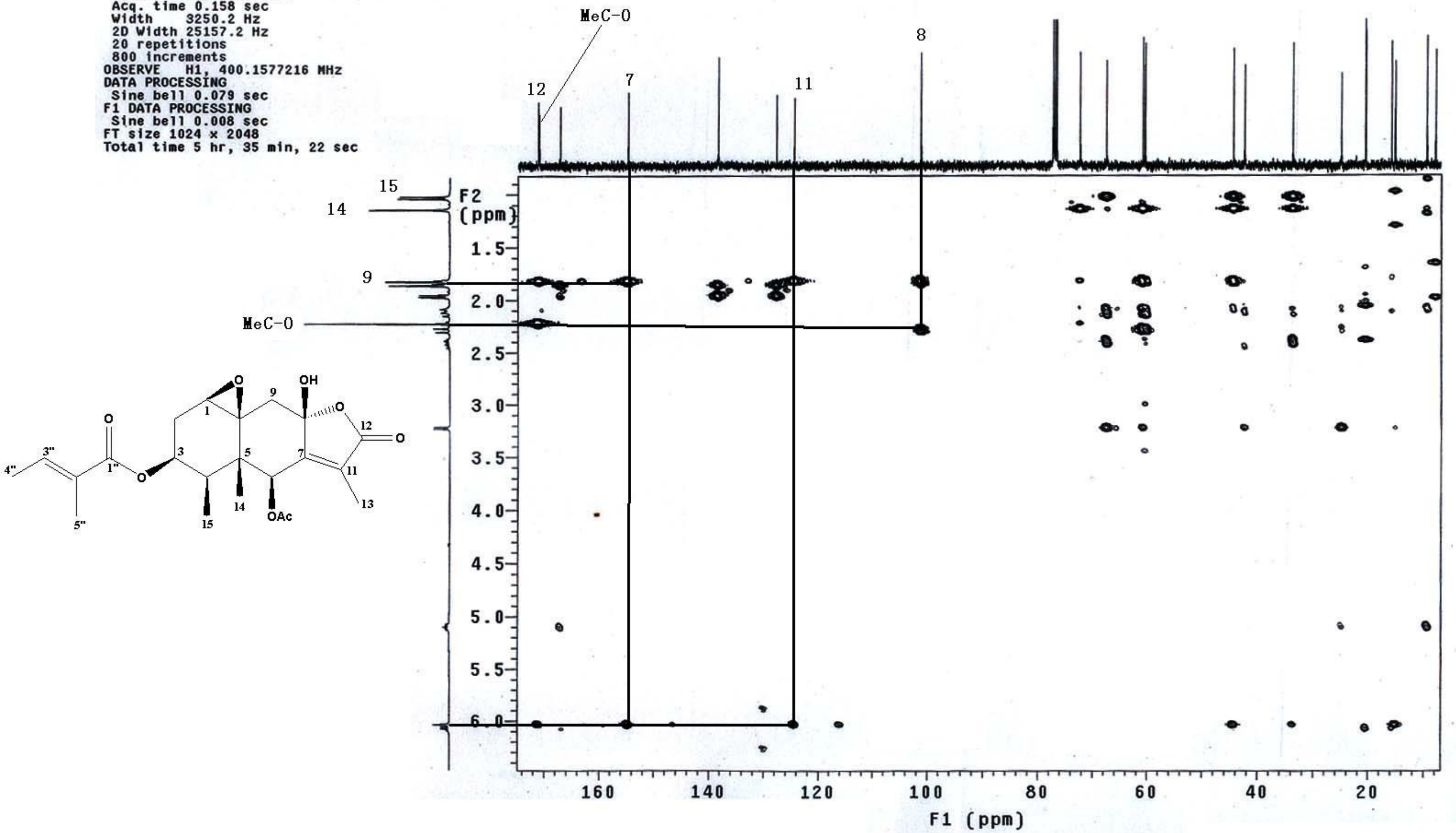
STANDARD 1H OBSERVE

Archive directory: /export/home/Wang/vnmrsys/data
Sample directory:

Pulse Sequence: gHMBC

Solvent: CDCl3
Ambient temperature
File: TWL-6-HMBC
INOVA-400 "NMR400"

Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.158 sec
Width 3250.2 Hz
2D Width 25157.2 Hz
20 repetitions
800 increments
OBSERVE H1, 400.1577216 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.079 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.008 sec
FT size 1024 x 2048
Total time 5 hr, 35 min, 22 sec



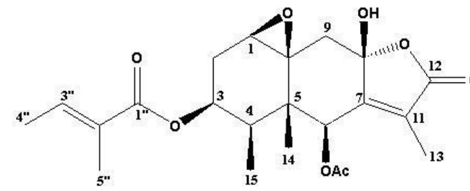
STANDARD 1H OBSERVE

Archive directory: /export/home/Wang/vnmrsys/data
Sample directory:

Pulse Sequence: gHMBC

Solvent: CDCl3
Ambient temperature
File: TWL-6-HMBC
INOVA-400 "NMR400"

Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.158 sec
Width 3250.2 Hz
2D Width 25157.2 Hz
20 repetitions
800 increments
OBSERVE H1, 400.1577216 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.079 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.008 sec
FT size 1024 x 2048
Total time 5 hr, 35 min, 22 sec



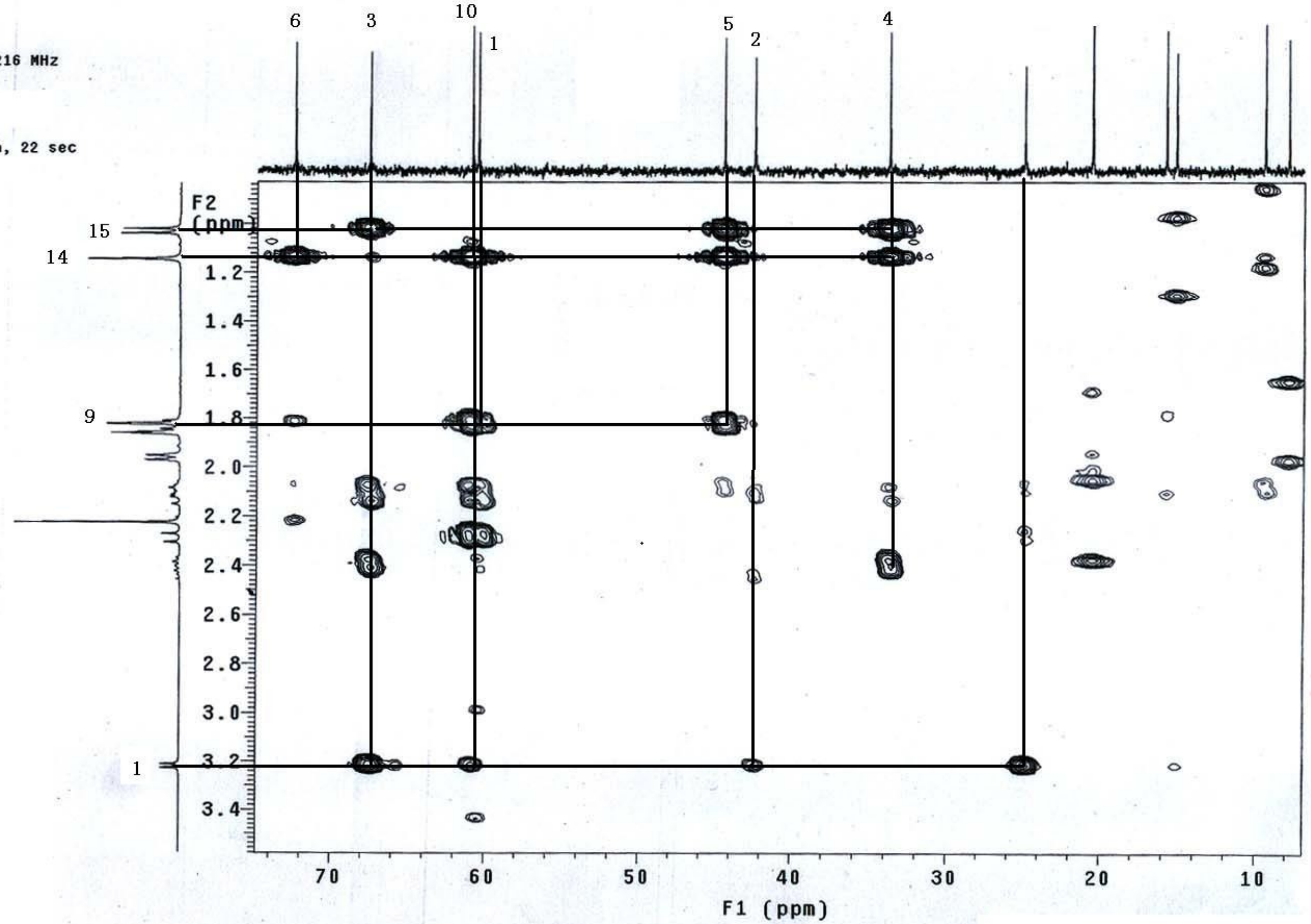


Table 1. ^{1}H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR(100 Hz), DEPT data of compound **1** (δ, ppm, TMS, $CDCl_3$), ^{1}H and ^{13}C long-range correlations of compound **1** in HMBC.

H	**1** δ_H	C	**1** δ_C	^{1}H-^{13}C long-range correlation (**1**)
1	3.21 (*d*, *J* = 9.6)	1	60.4 CH	H-2, H-9
2	1.84 (*m*), 2.30 (*m*)	2	42.4 CH_2	H-1, H-4
3	5.11 (*ddd*)	3	67.5 CH	H-1, H-2, H-4, H-15
4	2.11 (*m*)	4	33.7 CH	H-2, H-3, H-14, H-15
5	–	5	44.4 C	H-4, H-6, H-14, H-15
6	6.04 (*s*)	6	72.3 CH	H-14
7	–	7	154.8 C	H-6, H-13
8	–	8	101.2 C	H-9, H-13
9	2.38 (*d*, *J* = 13.6), 2.12 (*d*, *J* = 13.6)	9	24.9 CH_2	H-1
10	–	10	60.8 C	H-1, H-4, H-14
11	–	11	124.5 C	H-6, H-13
12	–	12	171.1 C	H-13
13	1.81 (*s*)	13	7.9 CH_3	–
14	1.14 (*s*)	14	15.2 CH_3	H-4, H-6, H-15
15	1.02 (*d*, *J* = 6.8)	15	9.4 CH_3	H-2, H-3, H-14
OAc		OAc		
1'	–	1'	170.9 C	H-2', H-6
2'	2.23 (*s*)	2'	20.6 CH_3	–
OAng		OAng		
1''	–	1''	167.1 C	H-3, H-3'', H-5''
2''	–	2''	127.7 C	H-4'', H-5''
3''	6.08 (*qq*)	3''	138.4 CH	H-4'', H-5''
4''	1.97 (*dq*)	4''	15.8 CH_3	H-3'', H-5''
5''	1.95(*s*)	5''	20.5 CH_3	H-3'', H-4''

data (Table 1) and EI-MS demonstrate it to be an eremophilenolide with a molecular formula $C_{22}H_{28}O_8$.